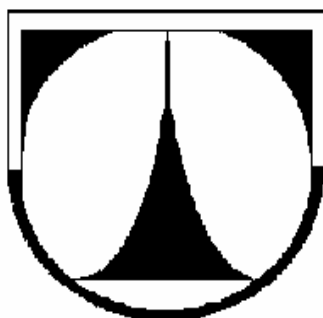


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

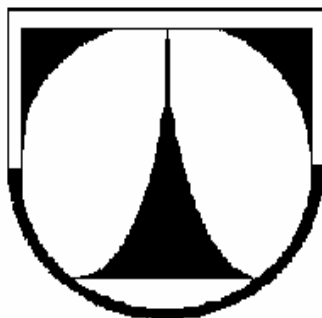


DIPLOMOVÁ PRÁCE

Júlia Sučková

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilná
Katedra textilnej chémie



ŠTUDIJNÝ OBOR: 3106T– 002

Chemická technológia textilná

Štúdium desorpcie farbiva z rôznych foriem polymérov

**Study of desorption of the dyestuff from different forms of
the polymers**

Autor: Júlia Sučková

Vedúci diplomovej práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant diplomovej práce: Ing. Jana Růžicková

ANOTACE:

Štúdium desorpcie farbiva z rôznych foriem polymérov

V súčasnosti je zaznamenaný vysoký záujem o nanovláknenné materiály. Otázkou zostáva či táto forma hmoty prináša nejaké výhody. Veľký merný povrch nanovláken je všeobecne známy, ale doposiaľ nebol dokázaný vplyv na jeho konečné vlastnosti pri použití nanovláken v praxi. V prípade, že budú nanovlákná s obsahom nejakého liečiva použité napríklad v oblasti hojenia rán je dôležité vedieť, či táto forma ovplyvní už zmienené konečné vlastnosti takto navrhnutého materiálu a prinesie nejaké výhody. Práca sa zaoberá štúdiom desorpcie farbiva z rôznych foriem hmoty vrátane nanovláken.

Kľúčové slová: nanovlákná, desorpcia, metylénová modrá, polyvinylalkohol

ANOTATION:

Study of desorption of the dyestuff from different forms of the polymers

It was noticed high interest in nanofibrous materials in present time. The question is if this form of the mass brings any advantage. High specific surface of nanofibers is well known but it was not proven any significant effect on the final properties in use of nanofibers in practice yet. It is important to know if this form of mass will affect mentioned final properties of such designed material for example in case of nanofibers containing some drugs for use in wound healing. Diploma thesis is engaged in study of desorption of the dyestuff from different forms of the mass including nanofibrous structures.

Key words: nanofibers, desorption, methylen blue, polyvinylalcohol

Prehlásenie

Prehlasujem, že predložená diplomová práca je pôvodná a spracovala som ju samostatne. Prehlasujem, že citácia použitých prameňov je úplná, že som v práci neporušila autorské práva (v zmysle zákona č. 121/2000 Sb. o autorskom práve a právach súvisiacich s autorským právom).

Súhlasím s umiestnením diplomovej práce v Univerzitnej knižnici TUL.

Bola som zoznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa plne vzťahuje zákon č. 121/2000 Sb. o autorskom práve, predovšetkým § 60 (školné dielo).

Beriem na vedomie, že TUL má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití mojej práce a prehlasujem, že **súhlasím** s prípadným užitím mojej práce (predaj, požičanie a pod.).

Som si vedomá toho, že užiť svoju diplomovú prácu či poskytnúť licenciu k jej využitiu môžem len so súhlasom TUL, ktorá má právo odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, vynaložených univerzitou na vytvorenie diela (až do ich skutočnej výšky).

V Liberci, dňa 17. 5. 2007

.....
Podpis

Pod'akovanie:

Rada by som sa poďakovala vedúcemu mojej diplomovej práce pánovi Doc. Ing. Jakubovi Wienerovi za odbornú pomoc a vedenie, za cenné rady a pripomienky pri spracovaní diplomovej práce. Ďalej by som sa chcela poďakovať konzultantke Ing. Jane Růžičkovej za jej pomoc, ochotu a trpezlivosť pri vzniku tejto práce.

V neposlednom rade ďakujem svojej rodine za podporu poskytovanú pri štúdiu aj pri písaní tejto diplomovej práce.

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	TEORETICKÁ ČASŤ	11
2.1	VLASTNOSTI NANOVLÁKEN.....	11
2.1.1	Priemer nanovláken	12
2.1.2	Špecifický merný povrch	12
2.1.3	Filtračná schopnosť	12
2.2	ZVLÁKŇOVANÉ POLYMÉRY	13
2.2.1	Polyvinylalkohol (PVA).....	14
2.3	DIFÚZIA FARBIVA	16
2.3.1	Kvantitatívny popis difúzie	17
2.3.2	Vplyv miešania na difúziu	19
2.3.3	Vplyv bobtnania na difúziu	20
2.3.4	Vplyv pórov na difúziu	21
2.4	ADSORPCIA / DESORPCIA FARBIVA.....	22
2.5	KINETIKA ADSORPCIE / DESORPCIE FARBIVA	25
2.6	KVANTITATÍVNA ANALÝZA	28
2.6.1	Chemické metódy	28
2.6.2	Fyzikálne metódy.....	29
2.6.3	Analytické optické metódy.....	30
2.7	DISKUSIA TEORETICKÝCH POZNATKOV	34
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	36
3.1	PRÍPRAVA VZORIEK	36
3.1.1	Použité materiály	37
3.1.2	Technológia výroby skúmaných nanovláknenných vrstiev	39
3.2	MERACIE METÓDY A METODIKA MERANIA	42
3.2.1	Odber vzoriek roztoku	42
3.2.2	Kolorimetrické stanovenie množstva desorbovaného farbiva	43
3.2.3	Elektrónový mikroskop Tescan Vega	45
3.2.4	Obrazová analýza Lucia G.....	45
3.2.5	Výpočty použité v experimente	46
3.3	TEST BOBTNAVOSTI.....	49

3.4	EXPERIMENT Č.1 – UVOĽŇOVANIE FARBIVA DO DESTILOVANEJ VODY	52
3.4.1	<i>Popis merania</i>	52
3.4.2	<i>Diskusia výsledkov experimentu č.1</i>	53
3.5	EXPERIMENT Č.2 – UVOĽŇOVANIE FARBIVA DO FYZIOLOGICKÉHO ROZTOKU .	57
3.5.1	<i>Popis merania</i>	57
3.5.2	<i>Diskusia výsledkov experimentu č.2</i>	58
3.6	EXPERIMENT Č.3 – UVOĽŇOVANIE FARBIVA DO IPA	59
3.6.1	<i>Isopropylalkohol (IPA)</i>	59
3.6.2	<i>Popis merania</i>	60
3.6.3	<i>Diskusia výsledkov experimentu č.3</i>	60
4	ZÁVER	63
5	POUŽITÁ LITERATÚRA	64
6	PRÍLOHA	66

Zoznam použitých symbolov a skratiek

Symbol	Jednotka	Význam
A	[-]	Extinkcia (absorbancia, optická hustota)
c	[g.l ⁻¹]	Koncentrácia
c_l	[g.l ⁻¹]	Koncentrácia farbiva v roztoku daného odberu
c_s	[m.s ⁻¹]	Rýchlosť svetla
D	[m ² .s ⁻¹]	Difúzny súčiniteľ
h	[J.s]	Planckova konštanta
I	[cd]	Intenzita svetla vystupujúceho z absorpčnej vrstvy
I_0	[cd]	Intenzita vstupujúceho svetla
M	[kg.m ⁻²]	Množstvo adsorbovanej látky na jednotku povrchu
m_f	[kg]	Celkové množstvo farbiva v sústave
$m_{f\bar{s}}$	[kg]	Množstvo farbiva v sušine
m_l	[kg]	Množstvo farbiva v roztoku
m_s	[kg]	Množstvo farbiva vo vlákne
$m_{\bar{s}}$	[kg]	Celková hmotnosť sušiny
m_v	[kg]	Hmotnosť vzorky
n	[-]	Číslo odberu
r	[m]	Polomer vlákna
S	[m ²]	Plošný obsah
T	[-]	Transparencia (transmitancia)
t	[s]	Čas
V	[l]	Celkový objem roztoku
V_o	[l]	Objem jedného odberu (vždy 2 ml)
Q_m	[kg.s ⁻¹]	Hmotnostný tok difundujúcej látky
Δm_o	[kg]	Štrata farbiva v jednom odbere z roztoku
ε	[dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	Extinkčný koeficient
ν	[nm]	Vlnová dĺžka
ρ	[kg.m ⁻³]	Hmotnostná koncentrácia rozpustenej látky

Skratka	Význam
C₂H₂O₂	glyoxal
C₁₅ H₁₅ N₃ S. CH₃ Cl	metylénová modrá
H₃PO₄	kyselina fosforečná
IPA	isopropylalkohol
KOH	hydroxid draselný
MDOC	mikro-dispergovaná oxidovaná celulóza
PEO	polyethylenoxid
PVA	polyvinylalkohol
RGB	intenzita červenej, zelenej a modrej farby

1 Úvod

Táto práca sa zaoberá kinetikou desorpcie látok z rôznych nanovláknenných materiálov za účelom vytvorenia modelovej predstavy o prebiehajúcich procesoch behom namočenia nanovlákennej vrstvy do vybraných médií.

Použitie nanovláken v medicíne je takpovediac na dosah a preto je nutné zmapovať, čo sa vlastne deje pri použití týchto materiálov s obsahom liečivých zložiek po ich aplikácii na ranu. Aktívne látky nachádzajúce sa v nanovláknach môžu byť napríklad nanočastice striebra, antibiotiká resp. chemoterapeutiká alebo analgetiká. Tieto látky sú pomocou nanovláken nanášané priamo tam, kde sú potrebné, nevplývajú na tráviaci trakt a spôsobujú tak menšiu záťaž organizmu.

Pre modelovú predstavu bola použitá methylenová modrá hlavne preto, že nevytvára chemické väzby s nosným polymérom a chová sa ako aditívum. Navyše sa dá veľmi jednoducho kvantitatívne stanoviť pomocou kolorimetrických metód.

Cieľom tejto práce je teda preskúmať kinetiku desorpcie určitých látok z nanovláken a porovnať ju s desorpciou rovnakých látok z rovnakých materiálov, ale vo forme fólií rôznej hrúbky a overiť tak, či nanovláknenné útvary prinášajú nejaké výhody.

2 Teoretická časť

Táto práca je zameraná na štúdium kinetiky desorpcie farbiva z nanovláken a fólií a vytvorenie modelovej predstavy o procesoch prebiehajúcich v nanovláknach pri styku s kvapalinou. Preto je potrebné vedieť, akými vlastnosťami sa vyznačujú samotné nanovlákná a ako tieto vlastnosti vplyvajú na použitie v rôznych oblastiach, hlavne v oblasti medicíny.

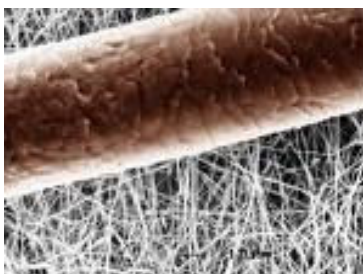
2.1 Vlastnosti nanovláken

Nanovlákná sú vlákna submikrónových priemerov (obr. 1). Častokrát bývajú označované ako materiály tretieho tisícročia a majú široké využitie v medicíne, elektronike, automobilovom priemysle, ďalej vo filtrácii, v ochrane životného prostredia, ochranných pomôckach a bariérach.

Najpoužívanejšou technológiou výroby nanovláken je elektrostatické zvlákňovanie z roztokov polymérov. Vďaka svojim výnimočným vlastnostiam majú nanovlákná veľké uplatnenie v oblasti medicíny. Tá zahŕňa tkanivové inžinierstvo, podložky pre rast tkanív a lekársku protetiku, najmä cievne štepy. Využívajú sa pri hojení rán a môžu sa tak stať priamymi nositeľmi liečiv.

Medzi vlastnosti, ktorými sa nanovlákná vyznačujú patrí:

- obrovský merný povrch
- vysoká pórovitosť a malé veľkosti pórov
- priemer vláken: 50- 500 nm
- plošná hmotnosť: 0,5 – 5 g/m²
- vynikajúce mechanické vlastnosti v pomere k ich váhe [1].



Obr. 1 Porovnanie nanovláken s ľudským vlasom. Čerpané z [2].

V prípade využitia nanovláken pri lokálnom doručovaní liečivých látok sú podstatnými vlastnosťami malý priemer vláken, obrovský merný povrch, vysoká

pórovitosť, možnosť filtrovať baktérie a vírusy, priepustnosť plynov a obmedzená priepustnosť kvapalín. Liečivý účinok je zabezpečený možnosťou pridania aktívnych substancií do štruktúry nanovlákného polyméru.

2.1.1 Priemer nanovláken

Desorpcia substancií začlenených do štruktúry nanovláken je úzko prepojená s difúziou a tá závisí na rozmeroch vlákenej vrstvy, cez ktorú má daná látka difundovať. A je veľmi podstatný rozdiel v tom, keď zmes aktívnych látok difunduje cez nosič s veľkosťou niekoľkých milimetrov alebo niekoľkých nanometrov.

Z biologického hľadiska je väčšina všetkých ľudských tkanív a orgánov zložená z väzivových sústav (napr. kosti, chrupavky, koža), ktoré sú charakteristické dobre organizovanou štruktúrou v rozsahu niekoľkých nanometrov. Ľudské bunky sú schopné ľahšie sa pripájať k vláknam s priemerom menším než sú práve tieto bunky. Z tohoto dôvodu je veľmi dôležitý čo najmenší priemer vláken v nosiči danej liečivej látky [3].

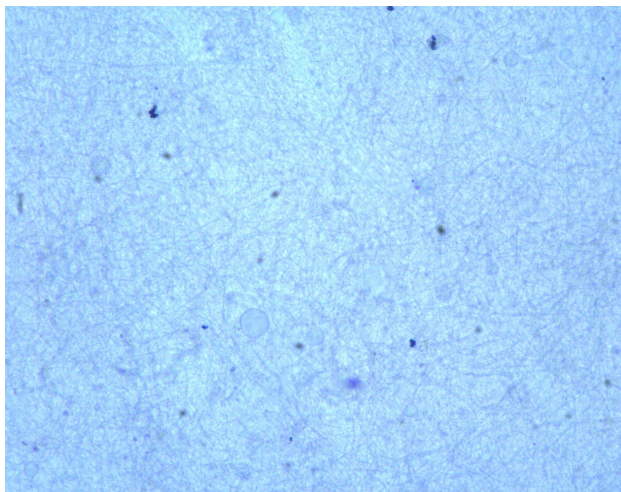
2.1.2 Špecifický merný povrch

S malou veľkosťou vláken súvisí aj obrovský merný povrch vláken. Merný špecifický povrch je povrch vláken vyjadrený v metroch štvorcových na kilogram. Čím je merný povrch vláken väčší, tým častejšie dochádza k chemickým a fyzikálnym interakciám. Dôvodom týchto interakcií je viac reaktívnych skupín na povrchu, ich ľahšia dostupnosť a tak i ľahšia difúzia aktívnych látok do rany. Vysoký merný povrch má vplyv aj na zastavovanie krvácania. Hemokoagulačná kaskáda vytváraná pri poranení reaguje na zmenu povrchu a použitím nanovlákennej vrstvy s obrovským merným povrchom sa aktivuje rýchlejšie [3].

2.1.3 Filtračná schopnosť

Nanovlákná slúžia vďaka svojim filtračným schopnostiam ako bariéra proti vírusom a baktériam. Výborné filtračné schopnosti nanovláken sú dané ich vysokou pórovitosťou s malým priemerom pórov, ktoré odfiltrujú baktérie a pritom zachovávajú priedyšnosť vo vodenerozpustnom systéme (v krvi).

V prípade vodorozpustných systémov sú nanovlákná po zosieťovaní síce nerozpustné, ale pri styku s vodou bobtnajú a transformujú sa v špeciálnu gelovú vrstvu s nanovláknennou štruktúrou (obr. 2).



Obr. 2 Gelová vrstva s nanovláknennou štruktúrou z PVA. Čerpané z [3].

Výhodou gelovej vrstvy s nanovláknennou štruktúrou je, že poskytuje prijateľné prostredie pre hojenie, absorbuje tekutiny z rany (krv a iné vylúčené tekutiny) a počas aplikácie sa nevymyje. Aj u vodorozpustných systémov pri prechode v gelovú vrstvu si však zachovávajú nanovlákná svoje filtračné schopnosti proti vírom a baktériam. Funkcia transformácie na gel je samozrejme daná použitým polymérom, ktorý môže obsahovať prídavné liečivé látky.

Pridávanie liečív do nanovláken sa deje pomocou enkapsulácie. Touto technológiou je možné začleniť do nanovlákennej štruktúry rôzne druhy liečív, napr. hemostatiká, antibiotiká alebo chemoterapeutiká, analgetiká a ďalšie biopolyméry. Použitie nanovláken s pridanými liečivými látkami je veľmi užitočné, pretože liek sa aplikuje priamo na ranu a pôsobí tam, kde je potrebný. V tom prípade nijako nevplýva na tráviaci trakt a znižuje tak celkovú záťaž organizmu [3].

2.2 Zvlákňované polyméry

Hlavnou časťou tejto práce je zmapovanie procesov prebiehajúcich v rane po aplikácii nanovlákennej vrstvy s pridaným liečivom. V tomto prípade sa využíva systém nosného polyméru a liečiva. Ako nosný polymér sa v súčasnosti využívajú biodegradabilné materiály (napr. MDOC, chitosan).

MDOC je produktom patentovanej technológie firmy Alltracel Pharmaceuticals Plc. Je tiež nazývaný sodnovápenatá soľ oxidovanej celulózy, mikro-dispergovaná oxidovaná celulóza alebo MDOC.

Ide o materiál na bázi neutralizovanej oxidovanej celulózy, ktorý sa javí ako veľmi perspektívny pre celú radu chirurgických oborov. Celulóza, ktorá je sama o sebe neodbúrateľná ľudským organizmom, môže byť po určitých modifikáciach prevedená na biomateriál so špecifickými vlastnosťami [4].

Bolo tiež dokázané, že nosným polymérom môžu byť aj materiály, ktoré nie sú biologicky odbúrateľné, ale s prídavkom MDOC sa biodegradabilnými stávajú. Medzi vo vode rozpustné materiály patrí PVA, PEO, kyselina polyakrylová a jej deriváty. V prípade materiálov nerozpustných vo vode môžu byť použité deriváty kyseliny polymliečnej a polyglykolovej, ktoré sú zvlákňované z taveniny. Tieto materiály sa chovajú ako aditíva a používajú sa v systémoch nosný polymér - aditívum, pretože nie sú samostatne zvlákňiteľné.

2.2.1 Polyvinylalkohol (PVA)

V tejto diplomovej práci bol ako nosný polymér použitý PVA a to hneď z niekoľkých dôvodov popísaných nižšie.

Polymer polyvinylalkohol sa vyrába alkalickou hydrolýzou polyvinylacetátu napr. v methanole. Polyvinylalkohol totiž nie je možné získať priamo polyreakciou monoméru, tj. polymeráciou vinylalkoholu. Vinylalkohol je totiž látka nestála a prechádza na stabilnejšiu formu – acetaldehyd [5, 6].

Podľa stupňa hydrolýzy rozoznávame plne hydrolyzovaný PVA, ktorý obsahuje len alkoholové skupiny a čiastočne hydrolyzovaný, kde je zachovaná časť acetátových skupín. Ako polyvinylalkohol sa označuje taký produkt, ktorý obsahuje toľko hydroxylových skupín, že je rozpustný aj v studenej vode. Polymérne reťazce PVA sú vďaka svojim polárnym hydroxylovým skupinám k sebe pútané silnými medzimolekulárnymi väzbami, tzn. vodíkovými mostíkmi. Táto vzájomná paralelná orientácia molekúl spôsobuje, že časť hmoty je v kryštalickom stave. Tvorbu kryštalických častí sťažuje nepravidelnosť štruktúry spôsobená neúplnou hydrolýzou, tj. prítomnosťou acetátových skupín [7].

2.2.1.1 Vlastnosti

Polyvinylalkohol je biela práškovitá hmota kryštalického charakteru. Polyvinylacetát, z ktorého je PVA vyrobený a metóda prípravy značne vplývajú na vlastnosti polyméru. Na vlastnosti má ešte podstatný vplyv polymeračný stupeň a stupeň hydrolýzy [8].

Úplne hydrolyzovaný PVA roztok má vždy vyššiu viskozitu ako čiastočne hydrolyzovaný roztok s rovnakým polymeračným stupňom, rovnakou koncentráciou a teplotou oboch roztokov. Viskozita PVA roztokov sa samozrejme zvyšuje s rastúcou koncentráciou a molekulovou hmotnosťou a klesajúcou teplotou [9].

Na polymeračnom stupni a stupni hydrolýzy závisí aj rozpustnosť. Čím je polymeračný stupeň vyšší, tým horšia je jeho rozpustnosť. Rozpustnosť vo vode klesá s rastúcim počtom nezhydrolyzovaných acetátových skupín.

PVA je aplikovateľný pri teplote od -50 do 130 °C. Je málo termoplastický a nad teplotou 220 °C sa rozkladá a uhoľnatie. Je odolný voči organickým kyselinám, ale podlieha vodným roztokom anorganických kyselín a alkalických hydroxidov [8]. Vzhľadom k tomu, že je polyvinylalkohol rozpustný vo vode, je možné predpokladať, že nie je veľmi toxický. PVA s nízkou molekulovou hmotnosťou sa ľahšie vstrebáva a nezaťažuje pečeň a obličky ako PVA s vysokou molekulovou hmotnosťou.

2.2.1.2 Použitie

Vďaka svojej rozpustnosti vo vode a vysokej viskozite vodných roztokov, sa PVA používa hlavne ako ochranný koloid zaisťujúci stabilitu polymérnych disperzií. Tiež sa využíva ako prísada do šľachiet, tlačiarenských pást, zubných pást, kozmetických prípravkov a fotografických emulzií.

V japonsku sa z PVA pripravujú syntetické vlákna pre textilné účely, kde sa pre výrobu vlákien vyžaduje stupeň hydrolýzy 99 % [5].

Americká FDA (Food and Drug Administration) začlenila PVA medzi materiály, ktoré sú neškodné pri použití v potravinárstve, medicíne pri vonkajších aplikáciách a v kozmetickom priemysle. PVA sa dokonca pridáva do liečív, napríklad do prípravku nahradzujúceho slzy. Polyvinylalkohol, ktorý je v prípravku zvyšuje viskozitu očných kvapiek a tým umožňuje vytvorenie dlhotrvajúceho ochranného filmu [10].

Spracovanie PVA do hydrogelu má veľké využitie pre biomedicínu. Hydrogely sú obecné vodou bobtnajúce polyméry, ktoré rýchlo menia svoju štruktúru. Jednou z najdôležitejších vlastností PVA polymérov je ich schopnosť veľkého bobtnania vo vode, v niektorých prípadoch je bobtnací stupeň 100 až 1000. Preto môžu slúžiť v biomedicíne v nových aplikáciách, ako je doručovanie liečiv či obnova poškodených tkanív [11, 12].

PVA hydrogely prechádzajú v posledných rokoch veľkým rozvojom a rozširujú sa ich aplikácie tkanivovom inžinierstve. Podobajú sa totiž prírodnému tkanivu, pretože majú vysoký obsah vody, vynikajúce biokompatibilné vlastnosti a výborné mechanické vlastnosti. Navyše majú viskoelastické charakteristiky ako ľudské tkanivo a tie môžu byť regulovateľné obsahom vody v gele.

PVA hydrogel bol navrhnutý ako nádejný bio-materiál k náhrade poškodenej kĺbovej chrupavky kolenného menisku, taktiež ako potenciálne materiály pre vývoj cievneho štepú slúžiace k liečeniu arteriálnych chorôb pacientov s porušenou funkciou tepny. Medzi dôležité vlastnosti cievneho štepu patrí biokompatibilita, priechodnosť štepu, fyzikálna trvanlivosť, odolnosť proti infekcii, ľahká výroba a nenáročná implantácia. PVA hydrogely uspokojujú požiadavky na cievne štepy a dokonca sa vzhľadovo podobajú na prírodné arteriálne tkanivo. Tieto materiály sú hydrofilné a preto sú schopné vstrebávať bielkoviny a podporujú zdravý bunecný rast [13].

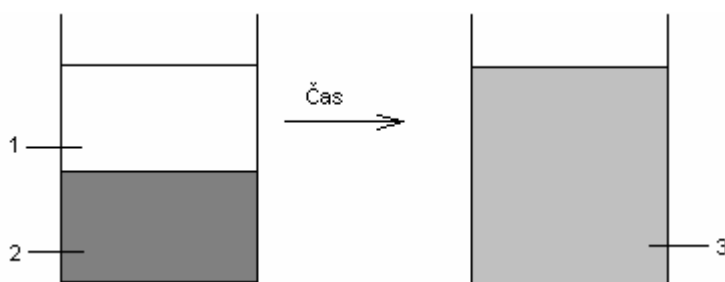
2.3 Difúzia farbiva

Pri aplikácii PVA nanovlákennej vrstvy s obsahom liečivých aditív na ranu prichádza táto vrstva do kontaktu s tekutinami (krv, ostatné telné tekutiny) a dochádza k vylúčeniu pridaných liečivých látok. To je možné simulovať namočením nanovlákennej vrstvy s pridanou substanciou (v tomto prípade farbivom) do daného média, v ktorom dochádza v priebehu desorpcie k difúznemu procesu. Pre pochopenie princípu difúzie je dôležité vedieť, čo je jej podstatou a aké faktory na tento dej vplývajú.

Difúzia je proces rozptyľovania častíc (atómov, molekúl, skupín molekúl) v priestore. Všetky látky majú tendencie prechádzať z prostredia s vyššou koncentráciou do prostredia s nižšou koncentráciou. Pokiaľ sa častice môžu pohybovať, tak sa rozptyľujú do celého priestoru, ktorého sú schopné dosiahnuť a

postupne vo všetkých jeho častiach vyrovnávajú svoju koncentráciu – látky difundujú. Ak sa molekuly nachádzajú v nehybnom roztoku, pohybujú sa na základe brownovho pohybu [14].

Pojem difúzie je možné vysvetliť na jednoduchom pokuse (obr. 3). Do nádoby sa naleje homogénny roztok farbiva s určitou koncentráciou c . Takto pripravený roztok sa prevrství čistým rozpúšťadlom (v tomto prípade vodou) tak, aby sme nerozvíril hladinu roztoku farbiva. Vplyvom termického pohybu molekúl sa molekuly farbiva budú postupne dostávať do čistého rozpúšťadla, až kým sa vyrovná koncentrácia celého objemu [15].



Obr. 3 Difúzia farbiva (1 – čisté rozpúšťadlo, 2 – roztok farbiva s koncentráciou c , roztok farbiva po difúzii)

Z uvedeného pokusu teda vyplýva, že podmienkou difúzie (meranou makroskopicky) je rozdiel v koncentrácii farbiva – koncentračný gradient. Difúzia je nevratný proces spojený s rastom entropie. Difúzia prebieha vo všetkých troch skupenstvách, najrýchlejšie v plynnom a najpomalšie v pevnom. Rýchlosť difúzie sa riadi Fickovými zákonmi a jej mierou je difúzny súčiniteľ [16].

2.3.1 Kvantitatívny popis difúzie

Základy pre kvantitatívny popis difúzie boli položené už v prvej polovici 19. storočia. Dve rovnice zahŕňajúce deje počas difúzie zostavil nemecký fyzik A. E. Fick a stali sa hlavnými zákonmi difúzie kvapalných a plynných látok.

Prvý Fickov zákon

Podľa prvého Fickovho zákona je rýchlosť prenosu molekúl difundujúcej látky jednotkovou plochou úmerná koncentračnému spádu v smere difúzie. Vo veľmi jednoduchej forme je možné písať

$$F_x = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

kde je F_x – rýchlosť prenosu molekúl v smere x ,

c – koncentrácia difundujúcej látky,

x – smer difúzie,

D – difúzny súčiniteľ.

Znamienko mínus vo vzorci ukazuje, že smer difúzie je určený koncentračným spádom. Látka difunduje z roztoku s vyššou koncentráciou do roztoku s nižšou koncentráciou [15].

Pre hmotnostný tok rozpustenej látky je možné prvý Fickov zákon matematicky vyjadriť

$$Q_m = -DS \frac{d\rho}{dx}, \quad (2)$$

kde je Q_m – hmotnostný tok difundujúcej látky ($Q_m = dm / dt$),

S – plošný obsah,

$d\rho / dx$ – gradient hmotnostnej koncentrácie,

ρ – hmotnostná koncentrácia rozpustenej látky [15].

Druhý Fickov zákon

Druhý Fickov zákon vyjadruje zmenu koncentrácie difundujúcej látky v závislosti na čase t a mieste x . Keď sa mení koncentrácia s časom, potom je časová zmena koncentrácie určená vzťahom

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (3)$$

pre $D = konst.$, čo znamená, že časová zmena koncentrácie je v zvolenej vrstve úmerná zmene gradientu koncentrácie v tejto vrstve.

Druhý Fickov zákon umožňuje určiť rozloženie koncentrácie v závislosti na čase a na vzdialenosti x od danej vzťažnej roviny. Predpokladáme, že koncentrácia $c = f(x, t)$. Potom vyjadríme časovú zmenu hmotnostnej koncentrácie

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right). \quad (4)$$

Difúzny súčiniteľ D

Difúzny súčiniteľ predstavuje látkové množstvo rozpustenej látky, ktorá prejde za časovú jednotku jednotkovým prierezom pri jednotkovom koncentračnom gradiente. Je to veličina charakterizujúca rýchlosť difúzie a je zavedená rovnicou

$$C_B \langle v_B \rangle = -D \operatorname{grad} C_B \quad (5)$$

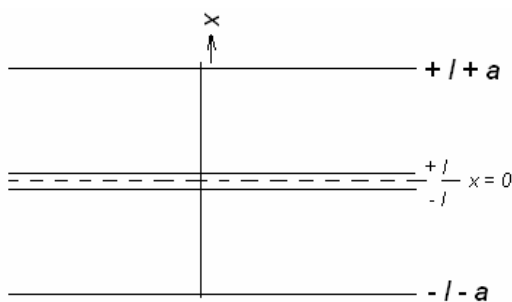
Kde je C_B – molekulová koncentrácia látky B v zmesi

$\langle v_B \rangle$ - stredná rýchlosť molekúl látky B.

Difúzny súčiniteľ je obecnou funkciou teploty, tlaku a zloženia zmesi. Pre odhad difúzneho súčiniteľa D existuje rada empirických a semiempirických vzťahov [16].

2.3.2 Vplyv miešania na difúziu

Miešanie roztoku urýchľuje difúziu. Mechanické miešanie sa obvykle prevádza v aparátoch, ktoré nazývame miešacie zariadenia s miešacím (rotačným) miešadlom. Najčastejším dôvodom miešania je homogenizácia, ktorej cieľom je dosiahnutie rovnomerného rozptýlenia určitej zložky v celom objeme daného rozpúšťadla. [17]. Keď uvažujeme o difúzii do rovinnej membrány o hrúbke $2l$, ktorá je obklopená na oboch stranách roztokom farbiva o vrstve a (obr. 4).



Obr. 4 Difúzia farbiva do membrány

To vedie k počiatočnej podmienke

$$c = 0 \quad \text{pre } -l < x < l \text{ a } t = 0$$

Pri dokonalom miešaní roztoku sa bude rýchlota, ktorou farbivo ubúda z roztoku, rovnáť rýchlosti, ktorou prechádza do membrány. To vedie k okrajovej podmienke

$$a \frac{\partial c}{\partial t} = \pm D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{pre } x = \pm l \text{ a } t > 0 \quad [18] \quad (6)$$

V prípade difundovania liečivej látky z nosného polyméru do rany nedochádza k miešaniu, ale difúzia prebieha samovoľne. V tejto práci však bolo nutné z hľadiska odberu vzoriek zabezpečiť homogénne prostredie pomocou miešania. Pre vytvorenie modelovej predstavy bol tento rozdiel zanedbaný.

2.3.3 Vplyv bobtnania na difúziu

Bobtnanie vlákna nastáva takmer vo všetkých prípadoch desorpcie farbiva po namočení materiálu v rozpúšťadle, najčastejšie vo vode.. To isté je možné sledovať aj pri opačnom procese – farbení, kde vlastne dochádza k naťahovaniu farbiva (adsorpcii) na vlákno. U vlákien s väčšou schopnosťou sorbovať vodu prebieha bobtnanie pomerne rýchlo a spontánne. U niektorých syntetických vlákien sa bobtnanie uľahčuje pomocnými prostriedkami.

Pri bobtnaní sa zväčšujú priestory medzi nadmolekulárnymi útvarmi vlákna (micelami, fibrilami, atď.), čo umožňuje ľahšiu sorpciu farbiva do vlákien, resp. desorpciu farbiva a iných látok z vlákien. Okrem toho má vlákno po zbobtnaní obyčajne aj odlišnú štruktúru, ktorá je pre uvoľnenie farbiva prestupnejšia.

Prípad difúzie spojenej s bobtnaním substrátu riešili Hartley a Crank [15]. Za počiatok súradníc pre difúziu látky zvolili rozhranie medzi vláknom a roztokom tak, aby bola na oboch stranách stále rovnaká hodnota. To znamená, že so zmenou objemu vlákna s bobtnaním sa toto rozhranie pohybuje. Z ich experimentov vyplynulo, že za týchto podmienok je nameraný difúzny koeficient D_b daný koeficientom farbiva a difúznym koeficientom polyméru. Ak pri bobtnaní nenastane celková zmena objemu, tj. ak je objem vlákna s objemom bobtnajúceho činidla stále rovnaký pred aj po bobtnaní, platí vzťah

$$D = D_b (c_v V_v)^2, \quad (7)$$

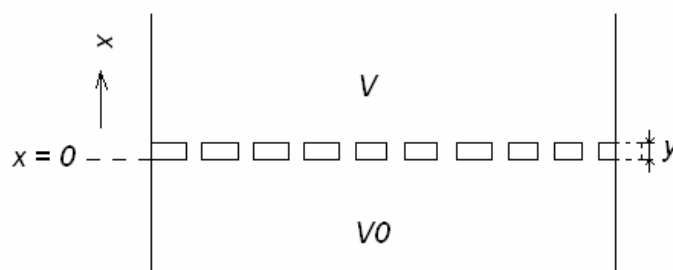
ktorý ukazuje súvislosť obyčajného difúzneho koeficientu farbiva D s difúznym koeficientom farbiva pri súčasnom bobtnaní. A tu je c_v koncentrácia vlákna udaná v moloch základnej jednotky na celkový objem systému a V_v je merný objem vlákna. Je teda zrejmé, že difúzny koeficient závisí nielen na koncentrácii farbiva, teplote, ale mení sa aj pri bobtnaní vlákna, najmä na začiatku farbenia [15].

2.3.4 Vplyv pórov na difúziu

Textilné vlákna nie sú vo všetkých miestach rovnako kompaktné. Usporiadanie makromolekúl vo vláknach umožňuje vznik väčších medzimolekulárnych priestorov – pórov. V týchto póroch je difúzia farbiva pochopiteľne iná než v hmote vlákna. Pri dostatočnej veľkosti pórov a malej molekule farbiva je dokonca možné predpokladať vplyv miešania na pohyb farbiva v týchto póroch. Zjednodušene to je možné vysvetliť na difúzii farbiva poréznu prepážkou. Tento problém je analogický problému prenikania farbiva vrstvou textilného materiálu. Priestory medzi vláknami sa dajú považovať za póry, ktorými farbivo pri farbiacom procese a takisto pri uvoľňovaní farbiva z materiálu prechádza rýchlejšie.

Podobné chovanie je možné sledovať pri desorpcii farbiva z nanovlákennej vrstvy a nanovlákennej fólie. Medzery v nanovlákennej vrstve medzi jednotlivými vláknami je možné považovať za póry, ktorými farbivo pri uvoľňovaní prechádza rýchlejšie.

Pórovitú prepážku je možné naznačiť schématicky (obr. 5). Farbivo má v roztoku o objeme V_0 počiatočnú koncentráciu c_0 a difunduje pórmi prepážky do roztoku o objeme V . Celková plocha pórov je Q , výška poréznej steny h , takže celkový objem pórov je Qh . O tomto objeme sa dá povedať, že je menší než V aj V_0 .



Obr. 5 Pórovitá prepážka.

Celý proces difúzie je teda možné rozdeliť na dve časti – difúziu v póroch a difúziu v roztoku V . Koncentrácia farbiva v objeme V je napr. $c(x, t)$. Pre difúziu v póroch, u ktorých sa pre jednoduchosť predpokladá, že majú kruhový prierez, je možné použiť riešenie rovnice pre difúziu rovinným rozhraním. Pre tento prípad má táto rovnica tvar

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (8)$$

Kde D je difúzny súčiniteľ a x je stanovená počiatočná súradnica. Čas je nutné počítat' od začiatku difúzie až po skončenie difúzie pórmí do doby t_h . Pre túto prvú časť difúzie plynie z okrajových podmienok, že

$$\frac{c_h}{c_0} = \text{konštanta}$$

Kde c_h je koncentrácia farbiva v kapilárnych póroch.

Pre druhú časť difúzie boli odvodené rôzne vzťahy podľa experimentálnych podmienok [15].

2.4 Adsorpcia / Desorpcia farbiva

Pre pozorovanie priebehu rýchlosti a množstva desorbovanej látky z nanovlákných foriem je nutné pochopiť princíp adsorpcie a desorpcie. Modelovou substanciou, ktorá umožňuje sledovať tieto procesy, je farbivo.

Pri adsorpcii dochádza k zachyteniu molekúl, resp. iných častíc jednej látky, adsorbátu, na povrchu inej látky – na adsorbente. Naproti tomu sa pod pojmom desorpcia rozumie opačný proces, tzn. uvoľnenie častice adsorbátu (adsorbovaných molekúl) z povrchu pevnej látky (adsorbentu). Desorpcia sa dosahuje zvýšením teploty adsorbentu, zmenšením koncentrácie adsorbovanej látky v obklopujúcom prostredí alebo znížením tlaku [18].

Je veľmi ťažké stanoviť medze, kedy sa dá hovoriť o adsorpcii, pretože presne lokalizovaná špecifická adsorpcia s veľkými adsorpčnými energiami je v podstate chemická väzba. Keď prebieha adsorpcia rozpúšťadla na rozpustenú látku, hovoríme o solvácii a vzájomná adsorpcia látok nepochopiteľnými van der Waalsovými silami sa označuje ako kohézia alebo adhézia. Obecne je možné nazývať adsorpciou každé lokálne zvýšenie koncentrácie adsorbátu, teda aj zvýšenie koncentrácie povrchovej látky v povrchovej vrstve rozpúšťadla.

Adsorpcia sa obyčajne delí na:

- chemisorpciu – adsorpcia spojená s chemickou reakciou
- fyzikálnu adsorpciu – van der Waalsova adsorpcia

Ani v tomto prípade nie je možné určiť presnú hranicu. Sily podmieňujúce adsorpciu, sú medzimolekulové sily a pri chemisorpcii sa ešte uplatňujú sily spôsobujúce chemickú väzbu.

Na priebeh adsorpcie pôsobí veľa faktorov a môže prebiehať buď na určitých miestach povrchu (špecifická adsorpcia) alebo na ľubovoľnom mieste povrchu. V skutočnosti je každá adsorpcia daná špecifickými vlastnosťami povrchu.

Za špecifickú adsorpciu sa považuje adsorpcia polárnymi van der Waalsovými silami, adsorpcia iónov a chemisorpcia.

Pre ujasnenie základnej predstavy o priebehu adsorpcie slúži typická adsorpčná izoterma Langmuirova. Pomocou nej je možné získať informácie o mechanizme interakcie molekúl adsorbantu s povrchom vlákna. Bola odvodená v roku 1916 I. Langmuirem, ktorý vychádzal z týchto predstáv:

- povrch, na ktorom nastáva adsorpcia je homogénny a miesta, na ktorých sa látka adsorbuje, sú rovnomerne rozložené po celom povrchu;
- adsorpcia sa deje monomolekulárne, tj. na jedno adsorpčné miesto sa adsorbuje len jedna molekula;
- adsorpcia molekúl prebieha vzájomne nezávisle, molekula adsorbovaná na povrchu nemá vplyv na adsorpciu na susedných neobsadených miestach;
- pravdepodobnosť zachytenia molekuly v povrchu je pre všetky molekuly rovnaká a úmerná veľkosti neobsadeného povrchu;
- pravdepodobnosť desorpcie molekuly z povrchu je taktiež pre všetky molekuly rovnaká a úmerná veľkosti obsadeného povrchu;
- adsorpcia prebieha pri konštantnej teplote.

Za predpokladu, že n_a je počet molekúl adsorbovaných za jednotku času na určitej časti $(1 - \sigma)$ jednotkového povrchu, n_d počet desorbovaných molekúl zo zostávajúcej časti jednotkového povrchu (σ) za jednotku času platí

$$n_a = k_1(1 - \sigma)c \quad (9)$$

$$n_d = k_2 \sigma \quad (10)$$

kde k_1 a k_2 – konštanty,

c – koncentrácia adsorbujúcej sa látky (mimo adsorpčný povrch),

σ – časť povrchu obsadená adsorbovanou látkou.

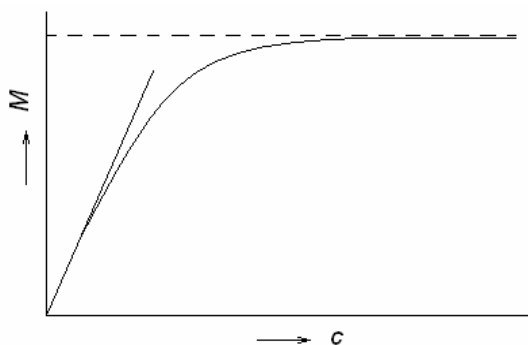
V rovnováhe musí byť $n_a = n_d$, čo znamená $k_1(1 - \sigma)c = k_2 \sigma$ a odtiaľ dostávame vzťah

$$\sigma = \frac{k_1 c}{k_1 c + k_2} \quad (11)$$

Pretože množstvo M adsorbovanej látky na jednotku povrchu je úmerné veľkosti obsadeného povrchu σ , platí

$$M = k_3 \sigma = \frac{ac}{bc + 1} \quad (12)$$

kde a a b sú konštanty získané z konštánt k_1 , k_2 , k_3 . Priebeh Langmuirovej adsorpčnej izotermy je znázornený na obr.6. Keď je sledované množstvo farbiva nie na vlákne, ale v roztoku, je priebeh krivky Langmuirovej izotermy v prípade desorpcie farbiva rovnaký ako na obr. 6 [15].



Obr. 6 Langmuirova izoterma

Obsadenie daného povrchu je obmedzené počtom adsorpčných miest a množstvo adsorbovanej látky dosiahne za daných podmienok len určitú medznú hodnotu nasýtenia povrchu. Počiatočný priebeh izotermy vykazuje lineárnu závislosť medzi množstvom adsorbovanej látky a jej koncentráciou.

V tomto prípade je totiž c veľmi malé, teda $bc \ll 1$ a $M \approx ac$. Úpravou rovnice (12) je možné získať

$$\frac{1}{M} = \frac{bc + 1}{ac} \quad (13)$$

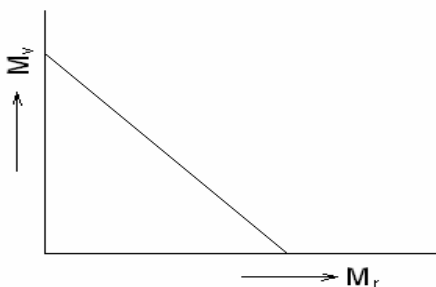
$$\frac{c}{M} = \frac{b}{a}c + \frac{1}{a} = K_1 c + K_2 \quad (14)$$

Kde K_1 , K_2 sú konštanty.

Pomer koncentrácie absorbujúcej látky c k jej naadsorbovanému množstvu M je potom lineárna funkcia koncentrácie c . U Langmuirovej izotermy bolo jednou z hlavných výhod to, že maximálne množstvo látky, ktoré sa môže na daný povrch adsorbovať, je na teplote nezávislé. Z praxe je však známe, že so stúpajúcou teplotou množstvo adsorbovanej látky klesá [15].

V prípade desorpcie látky z materiálu dochádza vplyvom teploty k zvýšeniu množstva desorbovanej látky. Keďže sú v tejto práci experimenty prevádzané za stálych podmienok, tzn. aj pri konštantnej teplote, nie je nutné sa ďalej touto problematikou zaoberať.

Popis desorpcie je možné vyjadriť lineárnou závislosťou množstva farbiva vo vlákne M_v na množstve farbiva v roztoku M_r , kedy dochádza k uvoľneniu adsorbovanej látky z povrchu daného materiálu (adsorbátu). V tom prípade má táto lineárna závislosť priebeh znázornený na obr. 7 a vyjadruje priamu úmernosť úbytku farbiva z vlákna do roztoku. To znamená, že čím viac farbiva sa uvoľní z vlákna, tým je väčšia koncentrácia farbiva v roztoku.

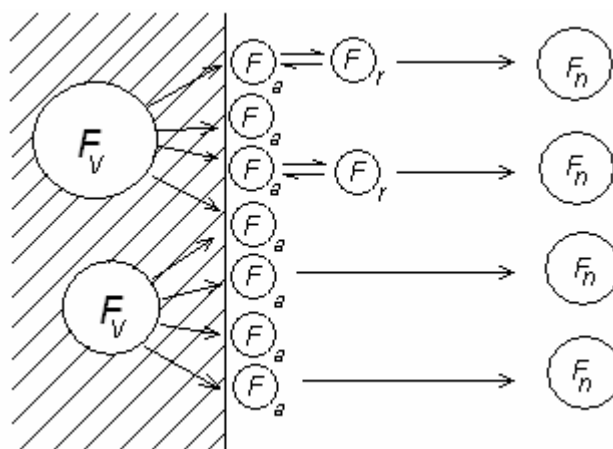


Obr. 7 Popis desorpcie - lineárna závislosť množstva farbiva vo vlákne na množstve farbiva v roztoku pri konštantnom množstve farbiva v sústave.

2.5 Kinetika adsorpcie / desorpcie farbiva

V predchádzajúcich kapitolách bolo pojednané o základných otázkach difúzie, adsorpcie a desorpcie. Z uvedených poznatkov je zrejmé, že adsorpcia a desorpcia je rýchlejší proces než difúzia. Preto je možné rýchlosť adsorpcie látky (farbiva) považovať za obmedzenú rýchlosť difúzie a z tohto dôvodu má veľkosť difúzneho koeficientu značný vplyv na rýchlosť priebehu adsorpcie.

Keď sa neprihliada k rozpúšťaniu farbiva a uvažuje sa len o dejoch v roztoku a na vlákne, dajú sa základné deje pri desorpcii zhrnúť do zjednodušenej schémy v obr. 8.



Obr. 8 Základné deje pri desorpcii (F_v – farbivo difundujúce k povrchu vlákna, F_a – monomolekulárne farbivo adsorbované na vlákne, F_r – monomolekulárne farbivo v roztoku, F_n – agregácia farbiva z desorbovaných molekúl)

K popisu kinetiky desorpcie a adsorpcie farbiva je potrebné brať do úvahy dynamickú rovnováhu medzi agregátmi farbiva o rôznych veľkostiach. Tejto agregácie sa môže zúčastniť nielen farbivo, ale aj elektrolyty v roztoku, egalizačné, solubilizačné, zmäčacie a iné textilné pomocné prostriedky. Jednotlivé častice farbiva difundujú z povrchu vlákien do roztoku, kde je koncentrácia farbiva nižšia. Po prekonaní elektrických a iných síl vo vlákne nastáva desorpcia farbiva z povrchu vlákna.

Pri opačnom procese (adsorpcii) dochádza k difúzii farbiva do vnútra vlákien a k nerovnomernej povrchovej difúzii (migrácii farbiva). Vo vlákne alebo na jeho povrchu potom znova môžu nastávať agregácie farbiva. Na povrchu farbiva sa niekedy adsorbujú aj väčšie častice farbiva, nielen farbivo monomolekulárne. Výpočet kinetiky všetkých týchto procesov je nemožný, pretože ide o radu bočných a následných reakcií a z nich sú ešte mnohé vratné a nie je možné ich experimentálne určiť.

Preto sa pre stanovenie rýchlosti vyfarbovania používajú empirické vzťahy, ktoré často dosť dobre vyhovujú. Jedným z takýchto výrazov je exponenciálna závislosť množstva farbiva vo vlákne na dobe farbenia

$$c_t = c_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (15)$$

kde c_t – koncentrácia farbiva na vlákne v čase t ,

c_∞ – koncentrácia farbiva na vlákne v rovnováhe ($t \rightarrow \infty$),

k – konštanta.

Tento vzťah vychádza z jednoduchej úvahy. Pokiaľ sa neuvažuje farbivo, ktoré pri farbení až do rovnovážneho stavu zostane v roztoku, je pre vyfarbenie vlákna k dispozícii na začiatku c_∞ farbiva vo farbiacom roztoku. V ľubovoľnom čase t (okrem $t = 0$) je koncentrácia farbiva v roztoku c'_t a na vlákne c_t , pričom samozrejme platí

$$c_\infty = c_t + c'_t \quad (16)$$

Keď prebieha adsorpcia farbiva na vlákno tak, že farbivo z roztoku ubúda ako pri monomolekulárnej reakcii, platí

$$-\frac{dc'_t}{dt} = k c'_t \quad (17)$$

Pomocou integrácie v daných medziach a po dosadení do (16) dostaneme vzťah (15). Tento výraz môže byť považovaný za aproximatívny výraz z výsledkov riešenia rovnice pre difúziu. Potom však v sebe konštanta k zahŕňa difúzny súčiniteľ, takže je možné písať

$$k = \frac{k_1 D}{r^2} \quad (18)$$

kde k_1 – konštanta,

D – difúzny súčiniteľ,

r – polomer vlákna [14].

Pre popis desorpcie sa ponúka použitie vzťahov odvodených pre sorpčné procesy. Najjednoduchším z týchto vzťahov, ktorý je zároveň vhodný pre výpočet difúzneho koeficientu farbiva v polymére, je tzv. Odmocninový zákon. Podľa tohoto zákona je množstvo sorbovaného (či desorbovaného) farbiva lineárne závislé na odmocnine času.

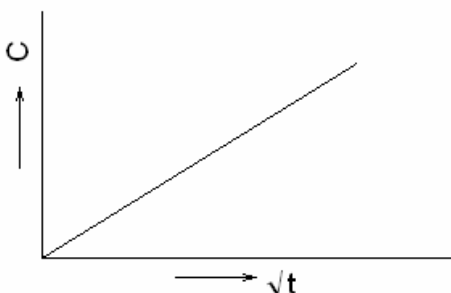
$$C = K \sqrt{t}, \quad (19)$$

kde je C – koncentrácia desorbovaného farbiva, je možné vyjadrovať aj v %
z počiatočného množstva farbiva v polymére

K – rýchlostná konštanta (funkčne závislá na difúznom koeficiente farbiva
v polymére)

t – čas od začiatku pokusu.

Priebeh krivky pri použití odmocninového zákona je lineárny (Obr.9).



Obr. 9 Priebeh krivky pri použití odmocninového zákona

V prípade odchýliek od ideálnej platnosti spôsobenej napríklad bobtnaním polyméru alebo inými vplyvmi neprechádza priamka počiatkom:

$$C = a + K \cdot \sqrt{t} \quad (20)$$

Tento model je použiteľný na desorpciu z nanovlákných vrstiev a fólií, ktoré sú použité v tejto práci.

2.6 Kvantitatívna analýza

Použitie nanovláken v medicíne, hlavne v oblasti hojenia rán, je dané tým, že je možné do nanovlákennej vrstvy pridávať aktívne zložky (antibiotiká, analgetiká apod.). K vytvoreniu modelovej predstavy o prebiehajúcich procesoch je postačujúcou prídavnou zložkou farbivo. Je však potrebné kvantitatívne stanoviť jeho množstvo uvoľnené z nanovlákných materiálov pri kontakte s rozpúšťadlom. Pre tento účel je výhodné použiť niektorú z metód kvantitatívnej analýzy.

Úlohou kvantitatívnej chemickej analýzy je teda stanoviť množstvo zložiek nejakej látky. Pre určenie kvantitatívneho rozboru je nutné poznať zloženie látky. Keď nie je zloženie známe, musí sa previesť úplný kvalitatívny rozbor.

2.6.1 Chemické metódy

Sú založené na chemickej reakcii určovanej zložky s vhodným činidlom, vďaka ktorému je prevádzaná na definovanú a stálu zlúčeninu. Podmienkou je, aby príslušná reakcia prebiehala žiadaným smerom a aby ju bolo možné vyjadriť

stechiometrickým vzťahom. Kvantitatívne rozborý chemických metód je možné rozdeliť na dve skupiny:

a) Vážková analýza (gravimetria)

Pri tejto metóde sa prevádza skúmaná látka na zlúčeninu (reakčný produkt) známeho a definovaného zloženia. Množstvo reakčného produktu sa stanoví vážením. K vážkovým metódam sa zaraďuje aj elektroanalytické stanovenie. K vylúčeniu reakčného produktu sa používa účinok elektrického prúdu.

b) Odmerná analýza (titrácia)

Pri reakcii, ktorá je podkladom odmerného kvantitatívneho určenia sa presne stanoví objem činidla potrebný na to, aby reakcia prebehla do konca a zložka, ktorá má byť stanovená, prebehla v žiadanej zlúčenine.

Podmienkou odmernej analýzy je postrehnutie ekvivalenčného bodu, tj. okamihu, kedy reakcia skončí. Koniec titrácie sa zisťuje:

- vizuálne (zmenou farby) - užitím indikátorov
- objektívne - a) Potenciometria - zmena potenciálu elektródy ponorenej do titrovaného roztoku.
b) Polarimetria - zmena intenzity prúdu prechádzajúceho roztokom.
c) Konduktometria - zmena vodivosti roztoku [19].

2.6.2 Fyzikálne metódy

Pomocou fyzikálnych metód sa stanovujú určité fyzikálne vlastnosti látok za predpokladu, že je možné vzťah medzi fyzikálnou vlastnosťou a množstvom látky exaktne vyjadriť.

Medzi fyzikálne kvantitatívne metódy patria polarimetrické, refraktometrické a vodivostné merania. Ďalej patria do tejto skupiny kolorimetrické určenia, ktoré stanovujú množstvo reakčnej splodiny.

Zvoliť vhodnú metódu kvantitatívnej analýzy nie je vždy jednoduché. Väčšinou sa riadi podľa sledovaného cieľa určenia. Keď sú výsledky potrebné pre vedecké účely, volí sa metóda, ktorá poskytuje najpresnejšie meranie, bez ohľadu na čas a námahu. Pre účely praktické postačujú metódy nenáročnejšie na čas a námahu, aj keď ich presnosť je menšia. Pri zložitejších rozboroch je možné kombinovať jednotlivé metódy kvantitatívneho stanovenia [19].

2.6.3 Analytické optické metódy

Medzi optické metódy kvantitatívnej analýzy obvykle zaradujeme metódy založené na absorpcii, poprípade odraze svetla. Patrí sem:

- fotometria, kolorimetria a nefelometria – absorpcia je spôsobená vyšetrovacími roztokmi malých množstiev látok
- polarimetria a refraktometria – závisia na polarizácii alebo lome svetelného paprsku
- fluorescencia, fosforescencia – závisia na excitácii druhotného zariadenia
- spektrofotometria – založená na rozklade svetla za súčasnej absorpcie v oblasti viditeľného, infračerveného a ultrafialového žiarenia.

Optické metódy sa využívajú k stanoveniu látok nachádzajúcich sa v analyzovaných vzorkách vo veľmi malom množstve a nedajú sa určiť gravimetrickou či titračnou metódou. Keď majú tieto látky schopnosť vyvolať niektorý z optických javov, napr. zafarbiajú svoje roztoky, môžeme porovnávať zmeny optických vlastností roztokov nimi vyvolané s obdobnými zmenami, ktoré spôsobujú ich známe množstvá, a tak ich ľahko stanoviť.

K optickým metódam využívaných v analytickej chémii patrí aj spektrálna analýza. Je to analýza založená na sledovaní charakteristických absorpčných a emisných spektier. Vlnové dĺžky čiar umožňujú kvalitatívnu spektrálnu analýzu a ich intenzity kvantitatívnu spektrálnu analýzu. Obecne je spektrálna analýza meranie amplitúdy danej veličiny v závislosti na frekvencii [19].

2.6.3.1 Kolorimetria a fotometria

Niektoré látky bývajú v analyzovaných vzorkách v tak malej koncentrácii, že pre ich kvantitatívne určenie nie je možné použiť obvyklé analytické metódy. Keď je možné previesť tieto látky v silne sfarbené zlúčeniny, je možné porovnať nimi vyvolané sfarbenie roztokov so zafarbením známeho množstva tej istej farebnej zlúčeniny, a tak ich stanoviť. Túto metódu nazývame kolorimetria. Je to teda analytická metóda k stanoveniu koncentrácie farebných roztokov a je v dnešnej dobe takmer univerzálne používaná. Kolorimetrické metódy majú veľkú prednosť v rýchlosti a pomerne veľkej presnosti. Najdôležitejším zo stanovení je určovanie koncentrácie vodíkových iontov (pomocou farebných indikátorov), množstvo amoniaku vo vodách, vo farbiarstve k porovnávaní vyfarbovacích mohutností atď.

Keď prechádza svetelný paprsok homogénnym prostredím, spôsobujú absorbujúce častice, s ktorými sa na svojej ceste stretáva, pokles jeho intenzity. Zoslabenie intenzity prechádzajúceho paprsku závisí na počte týchto častíc a je teda závislé na hrúbke vrstvy daného zloženia alebo na koncentrácii absorbujúcich častíc vo vrstve danej hrúbky. Vzťahy medzi svetelnou absorpciou, hrúbkou vrstvy a koncentraciou absorbujúcich častíc vyjadruje spojený zákon Lambert a Beerov.

Podľa tohoto zákona pre paprsok vlnovej dĺžky λ platí vťah:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon c \delta \quad (21)$$

$$-\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon c \delta \quad (22)$$

$$-\log \frac{I}{I_0} = -\log T = A = \varepsilon c \delta \quad (23)$$

Kde I_0 – intenzita vstupujúceho svetla,

I – intenzita svetla vychádzajúceho z absorpčnej vrstvy,

ε – extinkčný koeficient,

c – koncentrácia absorbujúcich častíc,

T – transparentia,

A – Bunsenom zavedený pojem extinkcia [19].

Keď vyjadríme vyššie zmienený vzťah medzi transparentiou a extinkčným koeficientom (23) ako

$$-\log T = \varepsilon c \delta, \quad (24)$$

vidíme, že transparentia (transmitancia) T sa nemení s koncentraciou farebného roztoku lineárne. Transparentia je vo fotometrických meraniach pomocná veličina, ktorú najprv prevádzame na veličinu priamo úmernú koncentrácii. Tou je záporný dekadický logaritmus priepustnosti, extinkcia (optická hustota, absorbancia) a označuje sa A . Je ju možné definovať aj ako dekadický logaritmus pomeru intenzity svetla vstupujúceho k intenzite svetla opúšťajúceho farebnú vrstvu

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (25)$$

Tieto obecné úvahy platia pre prostredie rozličných skupenstiev. Pre analytické účely prichádza do úvahy najčastejšie skupenstvo kvapalné, roztoky látok v rozličných rozpúšťadlách, najčastejšie vodných.

Ak vyjadríme v rovnici (23) koncentráciu c počtom molov v litri a hrúbku vrstvy δ v cm, má koeficient ε rozmer milimol/cm² a nazývame ho molárnym extinkčným koeficientom [20]. Molárny extinkčný koeficient je charakteristickou konštantou každej farebnej látky a je jediným objektívnym kritériom pre hodnotenie farebnosti látok.

Molárny extinkčný koeficient u toho istého farbiva závisí na:

- vlnovej dĺžke svetla – najväčší je v absorpčnom maxime roztoku a mimo neho klesá
- druhu a čistote rozpúšťadla
- teplote – vplyvom teploty sa často menia absorpčné krivky vo výške, forme a polohe. Preto sa pri meraní dodržiava, pokiaľ je to možné, konštantná teplota [20].

Z Lambertovho a Beerovho zákona plynie, že dva roztoky s rôznou koncentráciou (c_1, c_2) tej istej absorbujúcej farebnej zlúčeniny budú mať rovnakú extinkciu, keď budú hrúbky vrstiev (δ_1, δ_2) vyhovovať podmienke:

$$c_1 : c_2 = \delta_2 : \delta_1 \text{ alebo } c_1 \delta_1 = c_2 \delta_2$$

Je zrejmé, že pri rovnakej extinkcii sú hrúbka vrstvy a koncentrácia farebnej zložky veličiny nepriamo úmerné.

Pre kolorimetrické a fotometrické stanovenia farebných látok v roztokoch sa využíva práve táto podmienka. Až keď poznáme extinkciu skúmaného vzorku a štandardného roztoku pri tej istej hrúbke, môžeme vypočítať koncentráciu skúmaného vzorku. Dá sa povedať, že celá fotometria smeruje k stanoveniu extinkcií. Je však nutné si uvedomiť, že zmena koncentrácie absorbujúcich častíc musí byť len funkciou zmeny objemu meraného roztoku. Nemôže byť súčasne dôsledkom zmien iných, ku ktorým môže pri zriedovaní roztoku dôjsť, napr. disociáciou, hydrolýzou, hydratáciou apod.

Keď prejde úmernosť hrúbok alebo koncentrácií vstiev v rovnosť, platí zákon Lambertov a Beerov presne. Dva roztoky o rovnakej koncentrácii a rovnakej hrúbke vrstvy javia rovnakú extinkciu. Tiež záleží na absolútnej koncentrácii, ktorá musí byť pre pozorovanie primeraná a na chemickej povahe farebnej látky. Zákon totiž platí len pre zriedené roztoky.

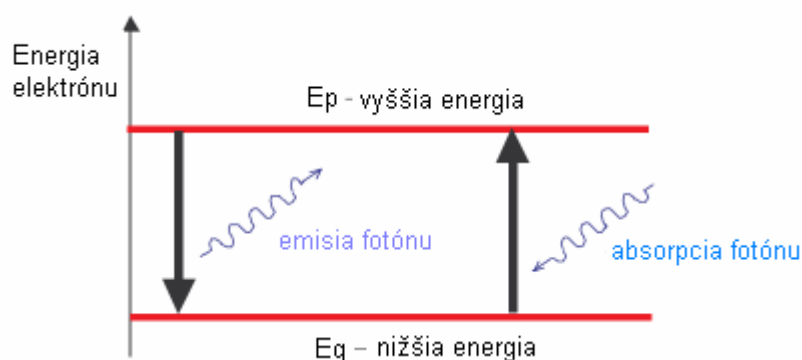
Intenzita zafarbenia sa skôr určovala výhradne subjektívne, okom pozorovateľa. V dnešnej dobe sa využíva aj objektívne meranie fotočlánkom. Pre toto meranie boli zostrojené prístroje, ktorými sa prevádza porovnanie dvoch

svetelných intenzít na porovnanie intenzít elektrických prúdov, ktoré boli vybudené svetlom. Výhodou týchto meraní je, že sú pohodlnejšie, nemá na nich vplyv únava oka pozorovateľa a sú presnejšie. Okom je možné dosiahnuť pri porovnávaní zafarbenia len 1% presnosť a to iba v žltozelených odtieňoch, pretože v tomto spektrálnom rozmedzí je ľudské oko najcitlivejšie. Objektívne elektrické kolorimetre pracujú s presnosťou pohybujúcou sa v desatinách percenta a bez rozdielu spektrálnych farieb.

Kolorimetrické určenia sa využívajú v mnohých odvetviach analytickej práce, zvlášť k stanoveniu malých množstiev hľadaných látok. Slúžia predovšetkým pri rozbere pitných a minerálnych vôd, potravín, liekov, minerálov a pri mnohých biochemických analýzach [19].

2.6.3.2 Spektrofotometria

Spektrofotometria patrí medzi optické analytické metódy založené na meraní absorpcie svetla daným vzorkom, ktorého molekuly majú schopnosť pohlcovať elektromagnetické žiarenie. Príjem kvanta elektromagnetického žiarenia privedie molekulu do vyššieho (tzv. excitovaného) energetického stavu. Molekuly absorbujú elektromagnetické žiarenie len určitých vlnových dĺžok, pretože môžu existovať iba v určitých energetických stavoch (obr. 10).



Obr. 10 Absorpcia energie. Čerpané z [21].

Keď má molekula možnosť prejsť zo stavu s nižšou energiou E_q do stavu s energiou vyššou E_p , absorbuje molekula žiarenie o frekvencii ν , ktorá práve odpovedá rozdielu energií medzi energetickými hladinami E_p a E_q oboch kvantových stavov podľa Planckovej podmienky

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = hc_s / \lambda, \quad (26)$$

kde c_s – rýchlosť svetla

ν – vlnová dĺžka

h – Planckova konstanta.

Vzdialenosť týchto dvoch energetických hladín, medzi ktorými molekula prechádza, priamo určuje vlnovú dĺžku elektromagnetického žiarenia, ktoré molekula pohlcuje. Energeticky náročnejšie sú prechody medzi elektrónovými energetickými hladinami (spôsobené napr. rotáciami a vibráciami molekúl). Elektrónové prechody zapríčiňujú absorpciu ultrafialového (190 až 400 nm) a viditeľného žiarenia (400 až 800 nm). Látky absorbujúce viditeľné svetlo sú farebné a absorpciu týchto látok je možné merať na prístrojoch, ktoré nazývame absorpčné spektrofotometre.

Absorpčné spektrum slúži ku kvalitatívnej identifikácii zlúčenín, hlavne organických, s chromofórnymi skupinami (tj. skupinami, ktoré sú príčinou zafarbenia molekúl), ako napr. $C=O$, $N=N$, $N=O$, konjugovanými dvojnými väzbami a pod. V takýchto zoskupeniach totiž môže dochádzať k mnohým energetickým prechodom, a preto molekuly, obsahujúce tieto zoskupenia, absorbujú v ultrafialovej či viditeľnej oblasti.

Ako už bolo povedané v predchádzajúcej kapitole podľa Lambert-Beerovho zákona extinkcia (absorbancia) pri určitej vlnovej dĺžke závisí na koncentrácii

$$A = \epsilon \delta c,$$

kde konštantou úmernosti je molárny absorpčný koeficient ϵ , ktorý má rozmer $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Závislosť absorbancie na koncentrácii platí pre monochromatické (jednofarebné) žiarenie pri nízkych koncentráciách (rádovo menších než $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$). S vyššími koncentraciami je možné sledovať isté odchýlky od Lambert-Beerovho zákona. Väčšinou však Lambert-Beerov zákon platí a preto ma absorpčná spektrofotometria rozsiahle použitie v kvantitatívnej analýze [22].

2.7 Diskusia teoretických poznatkov

V tejto práci bolo vychádzané z predpokladov, že adsorpcia a desorpcia sú rovnaké procesy, len s opačným priebehom v súlade s Langmuierovou izotermou. Ďalším predpokladom je, že desorpcia z pórovitej hmoty (nanovlákná) bude rýchlejšia ako z hmoty kompaktnej (fólia). Výrazný vplyv na desorpciu u fólií má

bobtnanie, pri ktorom sa zmení štruktúra vlákien a dochádza k ľahšiemu uvoľneniu farbiva. Štruktúra vlákien je po nabobtnaní „rozvoľnenejšia“ a tak sa môže farbivo rýchlejšie a ľahšie dostať z vlákien. V prípade nanovlákien sa predpokladá, vzhľadom k obrovskému mernému povrchu a malému priemeru vlákien, že bobtnanie prebehne veľmi rýchlo. Z tohoto dôvodu prebehne desorpcia farbiva rýchlejšie a uvoľní sa väčšie množstvo farbiva.

Metóda kvantitatívnej analýzy zvolená pre túto prácu je spektrofotometria. Z uvedených postupov sa javí ako najvhodnejšia vďaka rýchlosti merania, jednoduchosti a možnosti sledovania uvoľňovania farbiva v čase. Je tiež vhodná kvôli možnosti stanovovania koncentrácie farbiva v malých množstvách. Je však použitá len pre tento modelový systém nosného polyméru s farbivom (methylenová modrá), pretože prídavné liečivé látky sú vo väčšine prípadov bezfarebné.

3 Experimentálna časť

Ako už bolo povedané v úvode práce, jej cieľom je preskúmať rýchlosť a množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákných vrstiev a fólií, porovnať navzájom výsledky a zhodnotiť výhody nanovlákných foriem.

Po príprave vzoriek elektrostatickým zvlákňovaním sa meranie prevádzalo pomocou kvantitatívnej analýzy kolorimetricky, pričom boli použité tri médiá – destilovaná voda, fyziologický roztok a isopropylalkohol. Pri meraní sa sledovala rýchlosť desorpcie v čase a množstvo desorbovaného farbiva.

3.1 Príprava vzoriek

V experimente boli použité nanovlákné vrstvy vyrobené elektrostatickým zvlákňovaním 16 % polyvinylalkoholového (PVA) roztoku technológiou Nanospider. Pre výrobu fólií bolo použité elektrostatické zvlákňovanie s vysokým výkonom, čo spôsobilo zlievanie nanovlákných vrstiev do tenkých fólií podobnej štruktúry. Po vytvorení boli vzorky posieťované kontinuálnym spôsobom (v horkovzdušnej komore) a diskontinuálne (v sušiarňi) (viď.Tab.1). V oboch prípadoch (nanovlákná vrstva a fólia) boli vyrobené dve série vzoriek **1.** a **2.**, ktoré sa líšia zložením polymérnych roztokov (Tab. 2). Fólie sú označené písmenom F. Pre porovnanie rýchlosti desorpcie farbiva v závislosti na dobe sieťovania boli vyrobené aj vzorky nezosieťované označené písmenom N.

Označenie vzoriek		Doba sieťovania [min]	Odtáhová rýchlosť [m/min]
Vrstvy	Fólie		
1. A	1. AF	3	0,0855
1. B	1. BF	6	0,1710
1. C	1. CF	12	0,3420
1. N	1. NF	0	0
2. A	2. AF	3	0,0855
2. B	2. BF	6	0,1710
2. C	2. CF	12	0,3420
2. N	2. NF	0	0

Tab. 1 Označenie vzoriek

<i>Séria</i>	1.	2.
PVA 16 %	50 g	50 g
Glyoxal 40 %	0,48 g	2,4 g
H ₃ PO ₄ 85 %	0,25 g	0,25 g
H ₂ O	12 g	12 g
Methylénová modrá	0,2 g	0,2 g

Tab. 2 Zloženie polymérnych roztokov vzoriek

3.1.1 Použité materiály

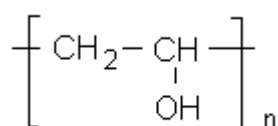
3.1.1.1 Polyvinylalkohol

Pre experiment v tejto práci bol použitý polyvinylalkohol - Sloviol® R. Je produktom firmy Novácke chemické závody a.s.

Sloviol® R je vodný roztok polyvinylalkoholu (PVA), ktorý sa vyrába alkalickou hydrolyzou polyvinylacetátu v metanole. Je to viskózna, číra až slabo nažltlá kvapalina charakteristickej éterovej vône s koncentráciou (16±1,5)%. S klesajúcou teplotou sa viskozita roztoku značne zvyšuje a pri dlhom státi pri nízkych teplotách prechádza až do gélovej konzistencie, ktorú možno rozrušiť zahriatím a intenzívnym miešaním.

Sloviol® R je odolný voči väčšine organických zlúčenín, je horľavou kvapalinou, nie je výbušný, ani toxický a je zaradený medzi látky hygienicky nezávadné. Biologicky je rozložiteľný na 90-95 % [23].

Štruktúra:



Technické parametre [23]:

sušina: 16 ± 1,5 % hmot.

viskozita 4% vodného roztoku: 9 – 13 mPa.s

číslo kyslosti, max.: 4,5 mg KOH/g

číslo zmýdelnenia : 130 ± 15 mg KOH/g

merná vodivosť, max. : 350 µS/cm

Vlastnosti PVA [24] :

teplota topenia: 230 – 250°C

ťažnosť: 15 – 26 %

merná hmotnosť: 1260 – 1300 kg m⁻³

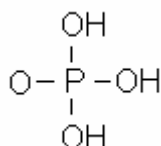
pevnosť: 3 cN/dtex (za sucha)

hustota: 1,28 g.cm⁻³

3.1.1.2 Kyselina fosforečná - H₃PO₄

Produkt firmy PENTA, výrobná divízia Chrudim. Je to stredne silná kyselina, za normálnych podmienok ju tvoria bezfarebné, tvrdé, hygroskopické kryštáliky. Ich rozpustením vo vode vzniká 85 % roztok. Je schopná tvoriť tri rady solí a to fosforečnany, hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany. Patrí medzi trojsytné kyseliny, tzn. že v jej štruktúre sú tri hydroxylové skupiny schopné odštiepiť protón. Jeden atóm kyslíku je viazaný priamo [23].

Štruktúra:



Vlastnosti [25]:

bod varu: 213 °C

molekulová hmotnosť: 98 g mol⁻¹

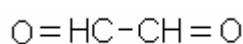
hustota: 1,19 g.cm⁻³

3.1.1.3 Glyoxal - C₂H₂O₂

Produkt firmy Acros Organics. Glyoxal (aldehyd oxalový, ethandial) vzniká vo forme polymérneho paraglyoxalu (CH:O.CH:O)_n oxidáciou glykolu, ethylalkoholu a acetaldehydu kys. dusičnou. Je to bezfarebná hmota vo vode rozpustná [26].

V polymérnej chémii sa glyoxal používa vo veľkom množstve ako sieťovadlo a rozpúšťadlo. Obecne je dodávaný ako 40% vodný roztok.

Štruktúra:



Vlastnosti:

teplota topenia: 15°C

hustota: 1,27 g cm⁻³

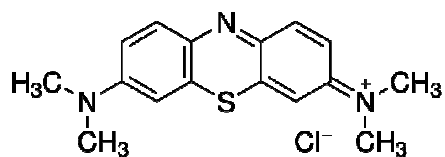
molekulová hmotnosť: 58,04 g mol⁻¹

3.1.1.4 Methylénová modrá

V tejto práci boli použité z dôvodu dostupnosti dva typy methylénovej modrej. U vzoriek fixovaných kontinuálne bola použitá methylénová modrá šarže 210306, vyrobená Pentou. Pre obidve série vzoriek fixovaných diskontinuálne bola použitá methylénová modrá od rovnakého výrobcu, ale šarže 150506.

Methylénová modrá je zložitý sírne farbivo $C_{15}H_{15}N_3S \cdot CH_3Cl$, odvodené od thioninu. Do obchodov prichádza buď ako vyznačený chlórhydrát alebo ako podvojná soľ s chloridom zinočnatým. Rozpúšťa sa vo vode a bavlnu farbí bez moridiel. Odtieň získaný methylénovou modrou sa vyznačuje tým, že je pekne modrý bez rušivého nádychu do zelena a proti svetlu a praniu stály [27].

Štruktúra [28]:



Vlastnosti:

molekulová hmotnosť: $319,86 \text{ g mol}^{-1}$

teplota topenia: $100 - 110^\circ\text{C}$

3.1.2 Technológia výroby skúmaných nanovláknenných vrstiev

V predchádzajúcej kapitole už bolo povedané, že vzorky nanovláknenných útvarov pre tento experiment boli vyrobené pomocou elektrostatického zvlákňovania, ktorého princíp je nasledovný.

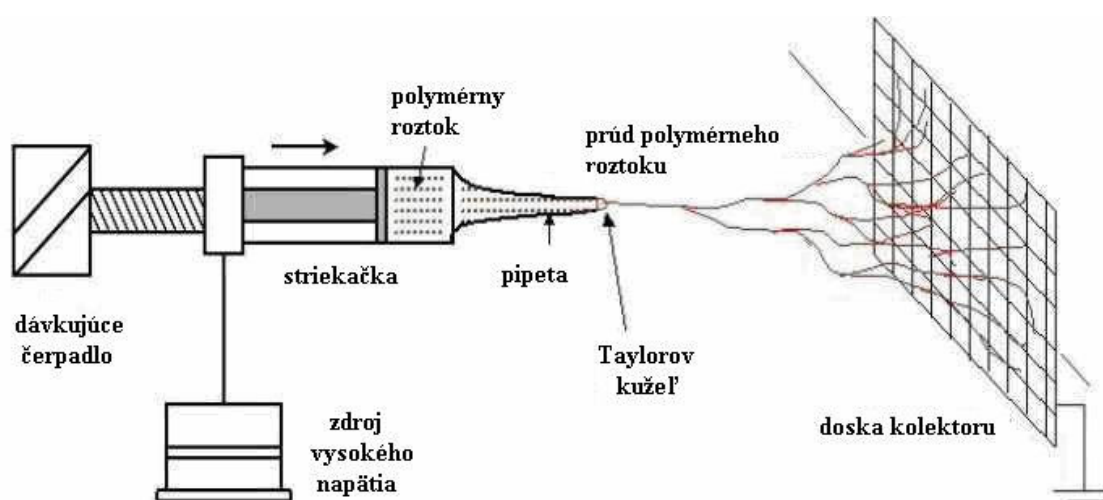
3.1.2.1 Elektrostatické zvlákňovanie

V procese elektrostatického zvlákňovania (obr. 11) sa využíva vysoké napätie pre tvorbu elektricky nabitého prúdu polymérnych roztokov alebo rozpúšťadiel. Elektróda vysokého napätia je spojená s roztokom polyméru, ktorý je zvláknený cez kapiláru (otáčajúcu sa trysku). Vďaka vysokovoltážnemu elektrickému poľu vzniká medzi špičkou kapiláry a uzemneným kolektorom Taylorov kužeľ a ten vytvára submikrónové vlákna.

Taylorov kužeľ sa tvorí na špičke kapiláry a je následkom relaxácie indukovaného náboja k voľnému povrchu kapaliny na výstupe zo zvlákňovacej

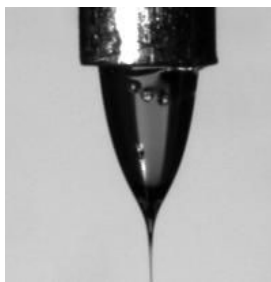
trysky. Keď sa nabitý prúd približuje ku kolektoru, začína sa stenčovať a zrýchľovať. Vytvorí sa spojená vrstva vlákien na povrchu tým, že sa polymérny roztok vyparuje a prúdy sa pretvárajú na vlákna.

Za istých podmienok sa kapalinový prúd stáva nestabilným pred dosažením kolektoru. Počiatok nestability u kvapalín nízkej molekulárnej hmotnosti spôsobuje spršku malých, nabitých kvapiek, v procese známom ako elektrostatické rozprašovanie. Polymérne kvapaliny sú viskóznejšie a viskoelastické sily stabilizujú prúd, čo dovoľuje formácii nabitých vlákien malého priemeru stuhnúť a uložiť sa na kolektore vo forme netkanej textílie [29, 30].



Obr. 11 Schéma princípu elektrostatického zvlákňovania – horizontálna kapilára. Čerpané z [31].

V dôsledku elektrického poľa medzi kapilárou a kolektorom je na povrchu kvapaliny indukovaný elektrický náboj. Ako stúpa intenzita elektrického poľa, tak sa hemisférický povrch kvapaliny v špičke kapilárnej trubičky predlžuje, až tvorí kužeľový tvar známy ako Taylorov kužeľ (Obr. 12). Keď je elektrické pole zasa zvýšené, je dosiahnutá kritická hodnota, pri ktorej odpudivá elektrostatická sila prekonáva povrchové napätie a zo špičky Taylorovho kužeľa je vypudený nabitý prúd kvapaliny. Prúd sa stane veľmi dlhým a tenkým v dôsledku prosecu predlžovania. Medzitým sa odparí rozpúšťadlo a zanechá po sebe nabité polymérne vlákno. V prípade taveniny vytekajúci prúd stuhne na svojej ceste vzduchom od kapiláry ku kolektoru. [32]



Obr. 12 Taylorov kužeľ. Čerpané z [33].

3.1.2.2 Modifikovaná metóda elektrostatického zvlákňovania – Nanospider

Tento spôsob prípravy nanovláken bol vyvinutý na Katedre netkaných textílií Technickej univerzity v Liberci. Technológia Nanospider je založená na elektrostatickom zvlákňovaní polymérnych roztokov. Umožňuje produkciu nanovláknenných vrstiev v priemyselnom rozsahu (obr. 13).

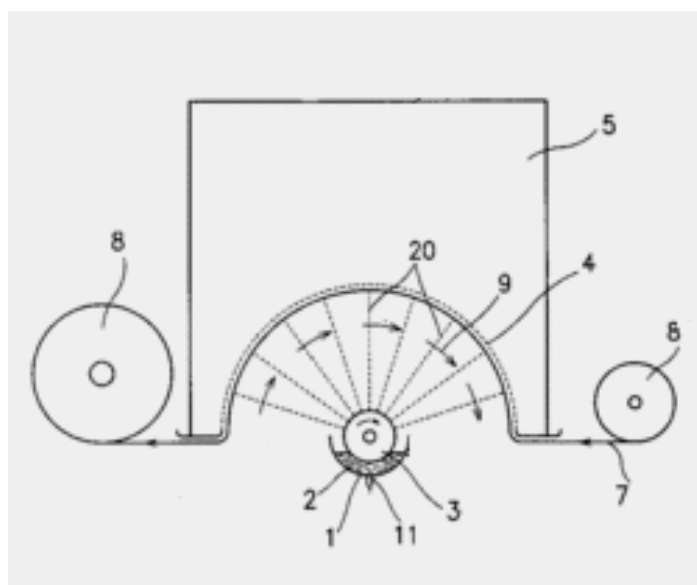


Obr.13 Tvorba nanovlákennej vrstvy technológiou nanospider

Princíp Nanospideru (Obr. 14) spočíva v tvorbe Taylorových kužeľov z tenkej vrstvy roztokov polymérov. Pri tejto metóde sa nepoužívajú trysky ani kapiláry, ale zvlákňuje sa z válca [34]. Válec je čiastočne ponorený do roztoku polyméru a pri otáčaní na seba nanáša určité množstvo roztoku polyméru. To je prenášané na vrchnú časť válca, kde sa tvorí Taylorov kužeľ. Tým, že sú Taylorove prúdy vytvárané blízko vedľa seba po celej dĺžke válca, sa dosahuje vysokej výrobnnej kapacity. Žiadne predchádzajúce zariadenie neumožnilo kontinuálnu výrobu nanovlákennej

vrstvy tak, ako Nanospider. Vzhľadom k častej toxicite rozpúšťadiel je metóda určená pre spracovanie vodorozpustných systémov, čo ale nevylučuje možnosť tvoriť nanovlákná aj z iných polymérov.

Vlákná sú vytvárané pomocou elektrostatického poľa z tenkej vrstvy polymérneho roztoku a sú zbierané na kolektore vo forme netkanej textílie. Priemer vlákien sa pohybuje v rozsahu 100 – 300 nm a plošná hmotnosť jednotlivých nanovláknenných vrstiev pripravených touto cestou je 0,1 – 10 g.m⁻².



Obr. 14 Zariadenie pre elektrostatické zvlákňovanie nanovláken - Nanospider [35]

1- nádoba s polymérnym roztokom, 2-polymérny roztok, 3-rotačná elektróda, 4 – protielektróda, 5 –skriňa zariadenia, 6 - návin podkladového materiálu, 7- smer priechodu materiálu, 8 - návin podkladového materiálu povrstveného nanovláknami, 20 - smer tvorby nanovláken.

3.2 Meracie metódy a metodika merania

3.2.1 Odber vzoriek roztoku

Desorpcia farbiva z nanovláknenných vrstiev a fólií bola prevádzaná v troch médiách – v destilovanej vode, fyziologickom roztoku a isopropylalkohole (IPA). Z pripravených vzoriek bolo navážené stanovené množstvo v rozmedzí od 0,05 do 0,07 g. Do kadinky bolo vždy presne odmeraných 250 ml daného média. Kadinka bola umiestnená na magnetické miešadlo s rýchlosťou 300 otáčok za minútu, tým bola zaistená reprodukovateľnosť meraní a homogénnosť prostredia roztoku. Ihneď

po vložení naváženej vzorky boli odobrané pipetou 2 ml roztoku v pravidelnom časovom intervale po dobu 2 minút. Pre vzorky, z ktorých bolo farbivo uvoľňované v destilovanej vode a fyziologickom roztoku bol časový interval odberu 10 sekúnd. Pri desorpcii farbiva v IPA bol časový interval odberu vzoriek roztoku dlhší, pretože uvoľňovanie farbiva prebiehalo pomaly. Experimenty boli prevádzané vždy za rovnakých podmienok, aby sa zabezpečila presnosť meraní.

3.2.2 Kolorimetrické stanovenie množstva desorbovaného farbiva

Po odbere vzoriek sa množstvo desorbovaného farbiva stanovovalo kolorimetrickou kvantitatívnou analýzou pomocou absorpčného spektrofotometru Spekol – 11 (obr. 15). Jeho hlavnou výhodou je, že z nameranej absorbancie je možné priamo stanoviť koncentráciu roztoku.



Obr. 15 Digitálny spektrofotometer Spekol – 11. Čerpané z [36]

Absorpčný spektrofotometer je tvorený zo štyroch základných častí:

- zdroj žiarenia
- monochromátor
- absorpčné prostredie
- detekčný systém

Zdrojom spojitého elektromagnetického žiarenia pre viditeľnú oblasť je bežne wolframová alebo halogénová žiarovka.

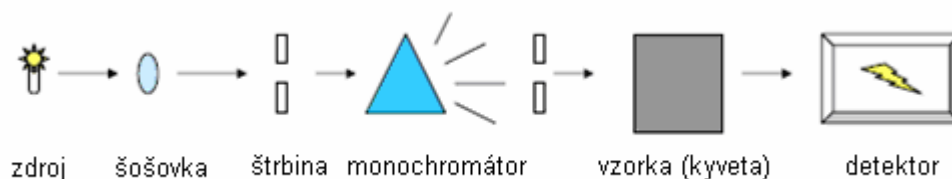
Monochromátor je tvorený vstupnou a výstupnou štrbinou, rozkladným prvkom a zrkadlovou alebo šošovkovou sústavou. Rozkladným prvkom je buď hranol alebo reflexná mriežka. Pre viditeľnú oblasť spektra, tj. 400–800 nm, je hranol zo skla.

Natáčaním rozkladného prvku sa postupne zobrazujú jednotlivé monochromatické obrazy vstupnej štrbiny na štrbinu výstupnú.

Absorpčné prostredie tvorí kyveta s merným, prípadne porovnávacím roztokom a okienka kyvety sú zo skla. Absorpčné prostredie tvorí roztok látky vo vhodnom rozpúšťadle, najbežnejšie v destilovanej vode.

Detekčný systém je zložený z detektoru žiarenia a elektronického zariadenia na spracovanie jeho odozvy. Detektor prevádza žiarivý tok na elektrický signál s použitím fotoniiek alebo fotonásobičov. Signál z detektoru sa spracováva v zosilovači a jeho výstup sa vedie na číslicový displej.

Princípom absorpčného spektrofotometra je, že zväzok polychromatického žiarenia vychádzajúci zo zdroja dopadá na vstupnú štrbinu monochromátoru a po rozklade na reflexnej mriežke vychádza z výstupnej štrbiny zväzok približne monochromatického žiarenia. To je charakterizované intervalom vlnových dĺžok, ktoré prejdú výstupnou štrbinou. Po prechode absorpčným prostredím dopadá monochromatické žiarenie na fotoelektrický detektor a vzniknutý fotoprúd je vedený na digitálny výstup (obr. 16) [22].



Obr. 16 Schéma spektrofotometra. Čerpané z [21].

Digitálny spektrofotometr Spekol 11 je klasikou českých analytických laboratórií 80. a počiatku 90. rokov. Dnes je nahradený menšími prístrojmi, obvykle so štandardným interface pre pripojenie PC, s jednoduchším ovládaním alebo rýchlejšími diode array spektrofotometrami. Stále sa však používa aj Spekol – 11 a to vďaka vynikajúcej monolitckej a v podstate nezničiteľnej optike prístroja a relatívne jednoduchšej internej elektronike, ktorá umožňuje rýchle opravy a úpravy prístroja.

Technické parametre prístroja [37]:

Rozsah vlnových dĺžok:	340 – 850 nm
Reprodukovateľnosť nastavení vlnových dĺžok:	$\pm 0,2$ nm
Spektrálna šírka pásma:	11 nm
Rozptýlené svetlo pri 340 nm:	0,5 %
Indikácia nameranej hodnoty:	digitálna, štvormiestna

Vkladanie faktoru digitálne, štvormiestne:	rozsah 0,001 – 9999
Doba merania kinetiky:	1-2-3-4-5 minút
Napájacie napätie:	110, 120 , 220 a 240 V
Rozmery s meracou násadou (<i>d x š x v</i>):	340 x 460 x 350 mm
Hmotnosť:	18 kg

3.2.3 Elektrónový mikroskop Tescan Vega

Skúmané vzorky boli snímané pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu, vďaka ktorému bolo možné sledovať zväčšené obrazy jednotlivých vzoriek a zmeny po nabobtnaní.

VEGA TS 5130 je rastrovací elektrónový mikroskop. Jeho základnou úlohou je získať zväčšený obraz skúmaného objektu.

VEGA sa skladá zo štyroch základných častí: fyzikálna časť, elektronika, počítač a software. Fyzikálna časť mikroskopu sa skladá z tubusu, komory a vákuového systému. Vo fyzikálnej časti mikroskopu vzniká obraz povrchu vzorku. V tejto časti je formovaný a vychyl'ovaný fokusový elektrónový zväzok, ktorý dopadá na povrch skúmaného vzorku. V komore mikroskopu je umiestnený preparát, ktorý je polohovaný pomocou manipulátoru. Celý priestor, v ktorom prebiehajú tieto deje je evakuovaný pomocou vývev. Vákuový systém zabezpečuje v priestore tubusu a komory existenciu vysokého vákua nutného pre činnosť mikroskopu. Preparát sa upravuje naprášením tenkej vrstvy zlata o hrúbke 10-30 nm v prístroji SCD 030.

Parametre prístroja:

Rozlíšenie:	3,5 nm
Zväčšenie:	20-50000
Urýchľovacie napätie:	0,5-30 kV
Dosahovaný tlak:	$5 \cdot 10^{-3}$ Pa

Primárny paprsok sa pohybuje po riadkoch preparátu a vyráža sekundárne elektróny, ktoré sú snímané sondou, prevádzané na videosignál a zobrazované na monitore počítača [38].

3.2.4 Obrazová analýza Lucia G

Nasnímané obrázky vzoriek boli ďalej vyhodnocované pomocou obrazovej analýzy. Lucia G je softwarový systém pre analýzu farebného obrazu, ktorý

spracováva a analyzuje High Color (3 x 5 bitů) digitálne obrazy s rozlíšením 752 x 524 pixelů. Systém pracuje v prostredí Windows.

Lucia G rozoznává dva základné typy obrazov, binárny a farebný. Binárne obrazy majú dve možné hodnoty pre zobrazenie. Tvoria se funkciami z ponuky Transform alebo Binary. Používajú sa pre meranie tvarov alebo veľkostí (plocha, obvod a pod.). U tohto systému je možné vytvoriť binárnu masku, ktorá sa používa pre zúženie oblasti merania. Farebné obrazy sa skladajú z troch zložiek RGB, ktoré predstavujú intenzitu červenej, zelenej a modrej. Pre systém Lucia G je to najprirodzenejší typ obrazu sňatý pomocou digitalizačnej karty. Používa sa pre meranie intenzity alebo odtieňa. Šedé obrazy sú odvodené a sú zvláštnym prípadom farebných obrazov.

Kalibrácia systému je začiatkom merania a priradzuje objektom ich reálny rozmer. Pre každé meranie je potrebné vytvoriť aktuálnu kalibráciu, ktorá odpovedá reálnemu zväčšeniu. Pred začiatkom merania je potrebné rozhodnúť, či budeme merať textúru alebo objekt. Výberom vhodných polí sa definuje priestor, v ktorom budú prevedené výpočty základných štatistických veličín [39].

3.2.5 Výpočty použité v experimente

Na začiatku meraní sa určoval obsah farbiva v suchých nanovláknach a po desorpcii aj obsah farbiva v roztoku po namočení nanovláken do daného média.

3.2.5.1 Odhad množstva farbiva zo sušiny

Pre stanovenie množstva farbiva vo vzorkách nanovláken bolo vypočítané celkové množstvo sušiny. Vo sérii vzoriek č.1 bolo celkové množstvo sušiny 8,6045 g, pričom množstvo farbiva v sušine je vždy 0,2 g. V sérii vzoriek č.2 (s väčším množstvom sieťovadla) bola celková sušina 9,3725 g. Zloženie polymérnych roztokov pre obe série vzoriek je popísané v kapitole 3.1 (viď. Tab 2). Obsah farbiva v jednotlivých navážených vzorkách nanovláknenných vrstiev a fólií sa teda vypočíta

$$m_s = \frac{m_v \cdot m_{fs}}{m_s}, \quad (27)$$

kde je m_s – množstvo farbiva vo vzorke vláken,

m_v – hmotnosť vzorky (0,5 – 0,7 g),

m_{fs} – množstvo farbiva v sušine (0,2 g),

m_s – celková hmotnosť sušiny.

3.2.5.2 Odhad celkového množstva desorbovaného farbiva v roztoku

K stanoveniu celkového množstva desorbovaného farbiva je potrebné zmerať koncentráciu roztoku po úplnom odstránení farbiva zo vzorky (100%). Tá bola stanovovaná pomocou dvoch vybraných vzoriek nanovláken 1. B a 2. N.

Vzorka 1. B

Koncentrácia po úplnom odstránení farbiva – 0,00519 g/l

Koncentrácia po 120s desorpcie – 0,00508 g/l

Vzorka 2. N

Koncentrácia po úplnom odstránení farbiva – 0,00462 g/l

Koncentrácia po 120s desorpcie – 0,004578 g/l

Z uvedených hodnôt je zrejmé, že už po 120s desorpčného procesu bolo uvoľnené takmer všetko farbivo. Jednoduchým spôsobom je možné určiť, že sa po 120s uvoľní asi 99 % farbiva. Preto je možné stanoviť percento extrahovaného farbiva v roztoku s použitím nasledujúcich vzťahov.

3.2.5.3 Odhad množstva extrahovaného farbiva v roztoku

Po zmeraní absorbancie všetkých odobraných vzoriek na spektrofotometri Spekol 11 bolo dopočítané množstvo uvoľneného farbiva podľa analýzy zohľadňujúcej úbytky z roztoku farbiva po desorpcii pri jednotlivých odberoch v daných časových intervaloch

$$m_f = m_s + m_l + \Delta m_o \quad (28)$$

$$\Delta m_o = c_l V_o \quad (29)$$

$$m_l(n) = c_l V(n-1) \quad (29)$$

$$m_s(n) = m_s(n-1) - \Delta m_o(n) - m_l(n) - m_l(n-1) \quad (30)$$

Kde je m_f – celkové množstvo farbiva v sústave,

m_s – množstvo farbiva vo vlákne,

m_l – množstvo farbiva v roztoku,

Δm_o – strata farbiva v jednom odbere z roztoku,

c_l – koncentrácia farbiva v roztoku daného odberu,

V_o – objem jedného odberu (vždy 2 ml),

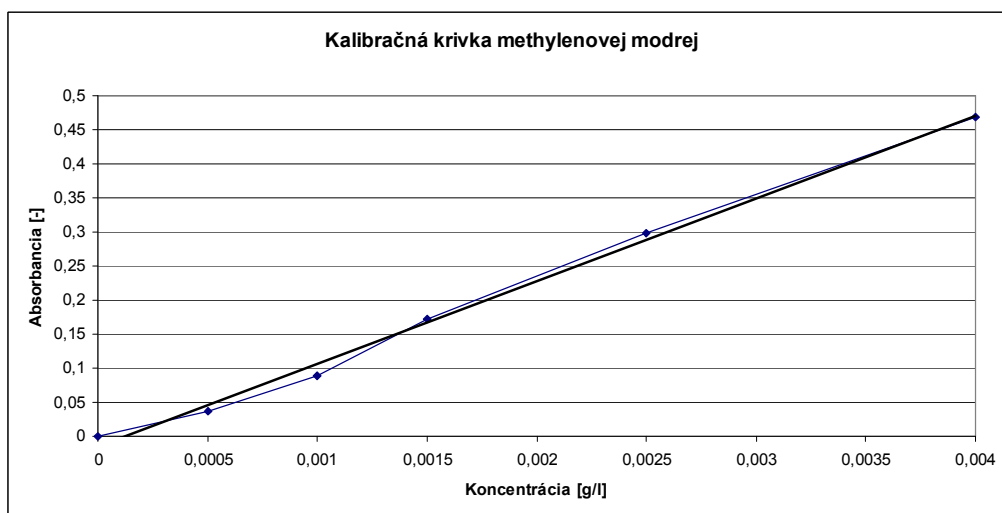
V – celkový objem roztoku na začiatku (250 ml),

n – číslo odberu

Percento extrakcie farbiva bolo stanovované pre počiatočný objem 250 ml a vypočíta sa podľa vzťahu

$$Extrakcia\% = 100 \frac{m_l}{m_l + m_s} \quad (31)$$

K stanoveniu koncentrácie c_l desorbovaného farbiva v destilovanej vode bolo nutné zistiť kalibračnú krivku metylénovej modrej (graf. 1). Kalibračný graf bol zostrojený nasledujúcim spôsobom. Najprv bolo pripravených 6 štandardných roztokov, ktoré mali presne známu koncentráciu farbiva. Pri vhodnej vlnovej dĺžke bola zmeraná absorbancia týchto roztokov a pomocou nej zostrojená kalibračná krivka. Hodnota koncentrácie bola vynesená ako nezávisle premenná na os x a hodnota absorbancie ako závisle premenná na os y .



Graf. 1 Kalibračná krivka metylénovej modrej v destilovanej vode

Pomocou lineárnej regresie bola stanovená koncentrácia jednotlivých odobraných vzoriek pre metylénovú modrú šarže 230106

$$c_l = 0,0064 A + 0,0003 \quad (32)$$

kde A je absorbancia odobranej vzorky a c je koncentrácia meranej vzorky.

Keďže boli pri výrobe skúmaných vzoriek použité dva typy farbiva, bola stanovená aj koncentrácia druhého typu metylénovej modrej, šarže 150506. Postup určenia kalibračnej krivky bol zhodný a výpočet koncentrácie pomocou lineárnej regresie bol

$$c_l = 0,0062 A + 0,00004 \quad (33)$$

V prípade uvoľňovania farbiva vo fyziologickom roztoku bola výsledkom lineárnej regresie rovnica pre výpočet koncentrácie v tvare

$$c_l = 0,0047 A + 0,00003 \quad (34)$$

U desorpcie farbiva z nanovláken do isopropylalkoholu bola koncentrácia jednotlivých vzorkov stanovená opäť pomocou kalibračnej krivky a výsledkom lineárnej regresie je vzťah

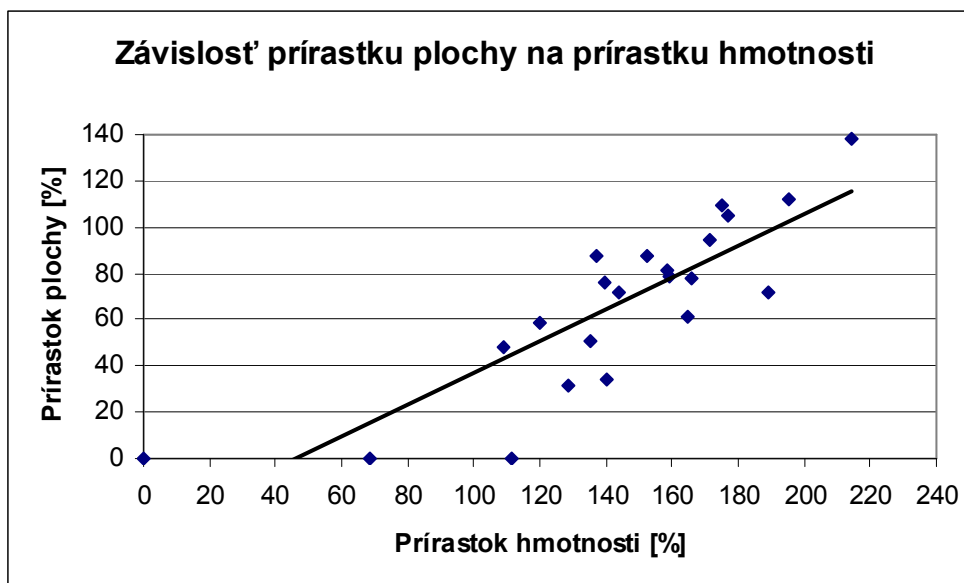
$$c_l = 0,0053 A + 0,00002 \quad (35)$$

3.3 Test bobtnavosti

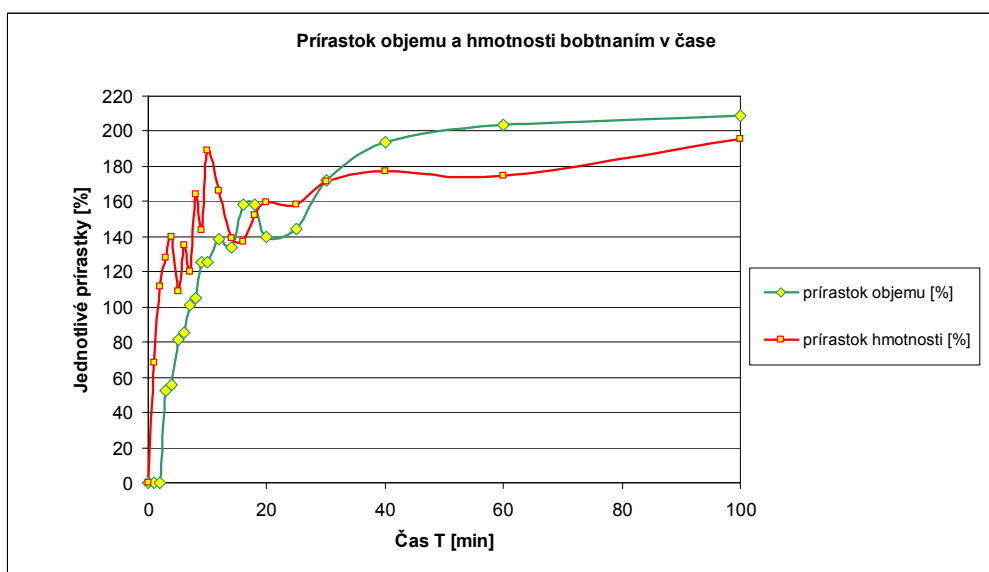
Na začiatku experimentálnych meraní bol prevedený orientačný test bobtnania nanovláken a jeho vplyv na desorpciu farbiva. Pre tento pokus bola použitá PVA fólia, na ktorej boli merané rozmery a hmotnosť v suchom stave a po namočení do destilovanej vody rozmery a hmotnosť v určitom časovom intervale. Postup experimentu bol nasledovný. Do kadinky s vodou bola vložená zmeraná a odvážená vzorka fólie, po 1 minúte bola fólia vybraná a osušená filtračným papierom a znova zvážená. Tento postup bol opakovaný s postupným predlžovaním časového intervalu namočenia po dobu 150 minút.

Namerané hodnoty sú zobrazené prílohe č. 1. Z týchto hodnôt bola jednoducho dopočítaná plocha, objem a jednotlivé zmeny rozmerov v %.

V grafe č.2 sú znázornené rozmerové a hmotnostné zmeny v čase spôsobené bobtnaním fólie v destilovanej vode a v grafe č.3 je viditeľný prírastok odhadovaného objemu a hmotnosti bobtnaním v čase. Keďže bola fólia veľmi tenká, nebolo možné presne stanoviť jej hrúbku a dopočítať presný objem. Bežnými meradlami, napr. použitím mikrometra, by boli údaje nepresné. Pri meraní by bola stláčaná vrstva fólie a to by viedlo k skresleným hodnotám hrúbky vrstvy. Preto bola meraná plocha vzorky fólie a nie objem. Z uvedených výsledkov je však možné predpokladať, že vo všetkých smeroch nabobtná fólia rovnako.

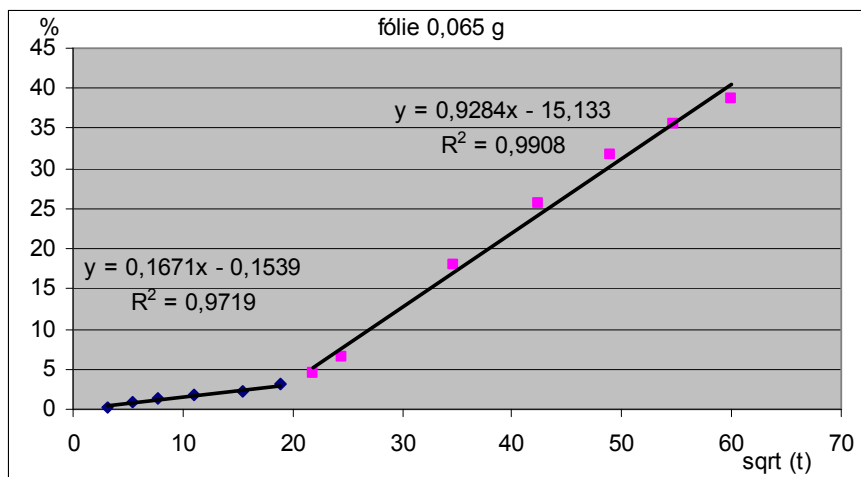


Graf. 2 Rozmerové a hmotnostné zmeny v čase spôsobené bobtnaním nanovlákennej fólie v destilovanej vode.



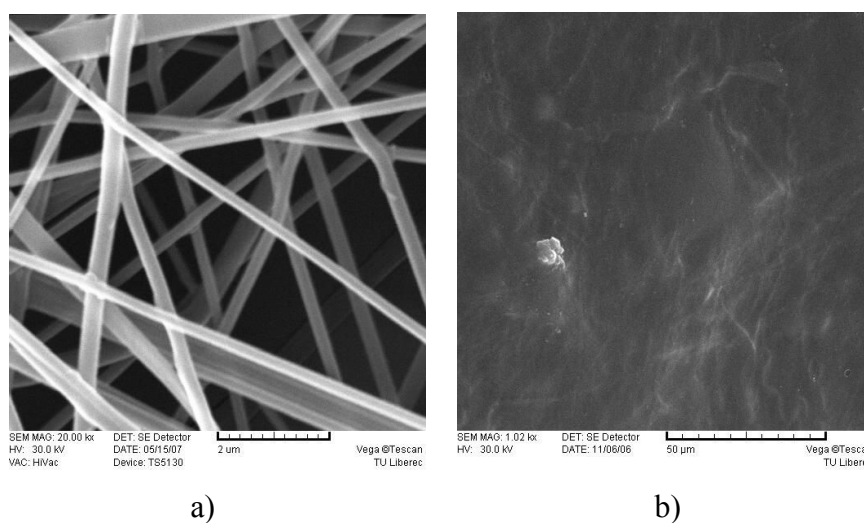
Graf. 3 Prírastok hmotnosti a objemu bobtnaním v čase

Vplyv bobtnania na desorpciu farbiva z fólie bol určený pomocou jednoduchého testu. Najprv bola zmeraná koncentrácia farbiva pri uvoľňovaní z fólie v destilovanej vode v rôznych časových intervaloch. Výsledkom merania bolo, že fólia o hrúbke 0,8 mm nabobtná za 400s (viď. Graf. 4).



Graf. 4 Vplyv bobtnania na desorpciu farbiva z fólie

Pri časoch pod 400s je desorpcia pomalá, pretože je polymér v pôvodnom nezbobtnanom stave, pri časoch nad 400s dochádza k zbobtnaniu a difúzia farbiva z fólie je rýchlejšia. Zo získaných dát je možné odhadnúť dobu bobtnania pre nanovlákná daného priemeru. V tejto práci je priemerný priemer nanovláken 198 nm a k nabobtnaniu nanovláken dochádza v tomto prípade pri čase 0,096s, teda bezprostredne po namočení do destilovanej vody. Štruktúra nanovláken sa pri bobtnaní zmení a umožní tak rýchlejšiu desorpciu farbiva. Zbobtnaním nanovláken dochádza k ich zväčšeniu, vypudzovaniu voľnej vody z medzivláknenných priestorov až sa po určitej dobe stane z nanovlákennej vrstvy kompaktná fólia (obr. 17). Preto má bobtnanie výrazný vplyv na desorpciu farbiva z nanovláken.



Obr.17 Bobtnanie nanovláken – a) vzorka nanovláken pred nabobtnaním, b) vzorka nanovláken po nabobtnaní (30s v destilovanej vode)

3.4 Experiment č.1 – uvoľňovanie farbiva do destilovanej vody

3.4.1 Popis merania

V experimente boli použité vyššie popísané PVA nanovláknenné vrstvy a fólie fixované kontinuálne aj diskontinuálne (viď. Tab 1 a 2, kapitola 3.1). Desorpcia farbiva prebiehala v destilovanej vode, kde po odbere vzoriek nasledovalo kolorimetrické stanovenie množstva desorbovaného farbiva. Postup odberu vzoriek je popísaný v kapitole 3.2.1. Určenie množstva farbiva prebiehalo na meracom zariadení Spekol 11 (viď. kapitola 3.2.2). Po nastavení a nakalibrovaní prístroja bola do kyvety naliata odobraná vzorka roztoku po desorpcii vzoriek skúmaných materiálov. Na digitálnom displeji prístroja sa zobrazila hodnota absorbancie, z ktorej bola následne dopočítaná koncentrácia. Tento postup bol použitý pri všetkých experimentoch v tejto práci.

Pre jednotlivé vzorky boli vyhotovené snímky elektrónovým mikroskopom (viď. Príloha č. 3) pri rôznom zväčšení a namerané priemery vláken a hrúbky jednotlivých nanovláknenných vrstiev a fólií pomocou obrazovej analýzy Lucia G. Pre vzorky fixované diskontinuálne bol nameraný priemer nanovláken pre obe série vzoriek $154,5 \pm 81$ nm a hrúbka fólií bola $59,8 \pm 4,2$ μ m. Hodnoty priemerov vláken a hrúbok vrstiev pre vzorky fixované kontinuálne boli následovné, priemer nanovláken pre obe série vzoriek bol $241,5 \pm 143,5$ nm a hrúbka fólií $42,65 \pm 2,1$ μ m. V Tab. 3 sú zobrazené hodnoty priemerov vláken a hrúbok vrstiev pre jednotlivé vzorky fixované kontinuálnym spôsobom. Vzorky série č.1 (viď. Tab 2) majú približne rovnaký priemer. U série vzoriek č. 2 je viditeľný rast hodnoty priemeru nanovláken s dlhšou dobou sieťovania. To je možné vysvetliť tým, že pri sieťovaní dochádza vplyvom tepla k zrážaniu nanovlákennej vrstvy (kontrakciám) a preto rastie priemer vláken. V sérii vzoriek č.2 je väčší podiel sieťovadla a to má zrejme väčší vplyv na zrážanie vzorkov pri sieťovaní ako u série vzoriek č.1, kde je podiel sieťovadla v polymérnom roztoku menší.

Označenie vzorky	Hrúbka vrstvy [μm]	Priemer vlákien [nm]
1. A	23,22 ± 1,29	241 ± 128
1. B	11,34 ± 0,96	209 ± 118
1. C	53,50 ± 1,70	204 ± 88
2. A	32,02 ± 2,31	234 ± 118
2. B	38,05 ± 4,41	263 ± 150
2. C	39,42 ± 3,86	303 ± 226
1. AF, 1. BF, 1. CF	42,1 ± 2,3	–
2. AF, 2. BF, 2. CF	43,2 ± 1,9	–

Tab. 3 Hodnoty priemerov vlákien a hrúbok vrstiev nanovláken a fólií pre vzorky fixované kontinuálne

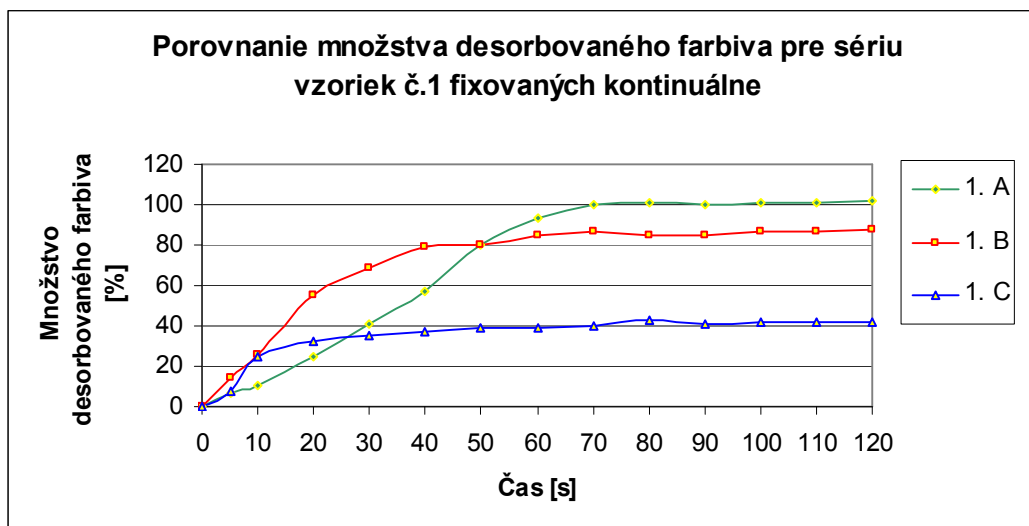
Z dát nameraných pomocou spektrofotometru bola vypočítaná koncentrácia farbiva jednotlivých vzoriek odberov roztoku pre nanovláka a fólie fixované kontinuálne podľa rovnice (32). Koncentrácia pre vzorky odberov roztoku pre nanovláka a fólie fixované v sušiarňi bola určená z rovnice (33). Výpočet koncentrácií podľa rôznych rovníc je daný použitím dvoch odlišných typov metylénovej modrej pri výrobe vzoriek. Následne bolo dopočítané množstvo desorbovaného farbiva v jednotlivých vzorkách odberov roztoku podľa vzťahu pre výpočet percenta extrakcie (31) a výsledky pre jednotlivé vzorky sú uvedené v prílohe č.1.

3.4.2 Diskusia výsledkov experimentu č.1

V nasledujúcich grafoch je zobrazené porovnanie množstva desorbovaného farbiva z nanovláken v závislosti na čase u série vzoriek č.1 (viď. Tab 2, kapitola 3.1). Keďže obe série vzoriek vykazovali podobné chovanie, záznam merania pre vzorky série č.2 je uvedený v prílohe č.2.

V grafe č. 5 je znázornená závislosť množstva uvoľneného farbiva na čase pre vzorky fixované kontinuálne. Z tohoto grafu vyplýva, že zo vzorky sieťovanej v najkratšom časovom intervale 1. A (viď. Tab 1, kapitola 3.1) bolo uvoľnené najväčšie množstvo farbiva. Je patrný postupný vplyv doby sieťovania na množstvo desorbovaného farbiva. S rastúcim stupňom sieťovania, ktorý je dosiahnutý dlhšou dobou fixácie vzoriek, klesá množstvo uvoľneného farbiva.

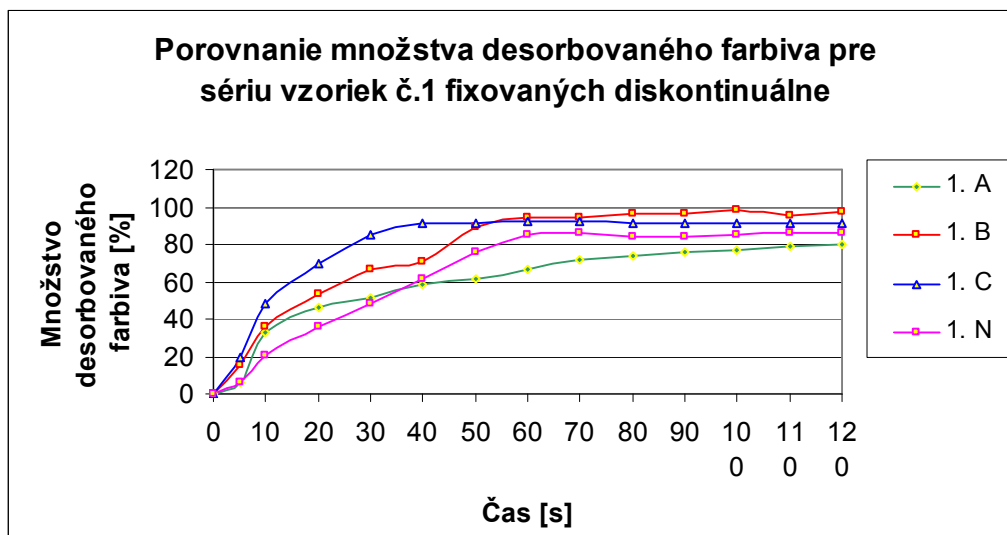
V prípade biodegradabilných materiálov to však neznamená, že sa zvyšok nejakej aktívnej pridanej látky uvoľní. K uvoľneniu zvyšku začlenenej aktívnej látky dôjde spolu s degradáciou nosného materiálu, tzn. že voľbou parametrov sieťovania je možné ovplyvniť postupné uvoľňovanie pridaných aktívnych látok z polymérnej matrice.



Graf. 5 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken na čase (1. A – sieťovaná 3 min, 1. B – sieťovaná 6 min, 1. C – sieťovaná 12 min)

Pre overenie výsledkov prvého merania boli vyrobené ďalšie vzorky a vychádzalo sa z rovnakého zloženia polymérnych roztokov. Rozdiel bol v spôsobe fixácie. Vzorky boli fixované diskontinuálne (v sušiarňi).

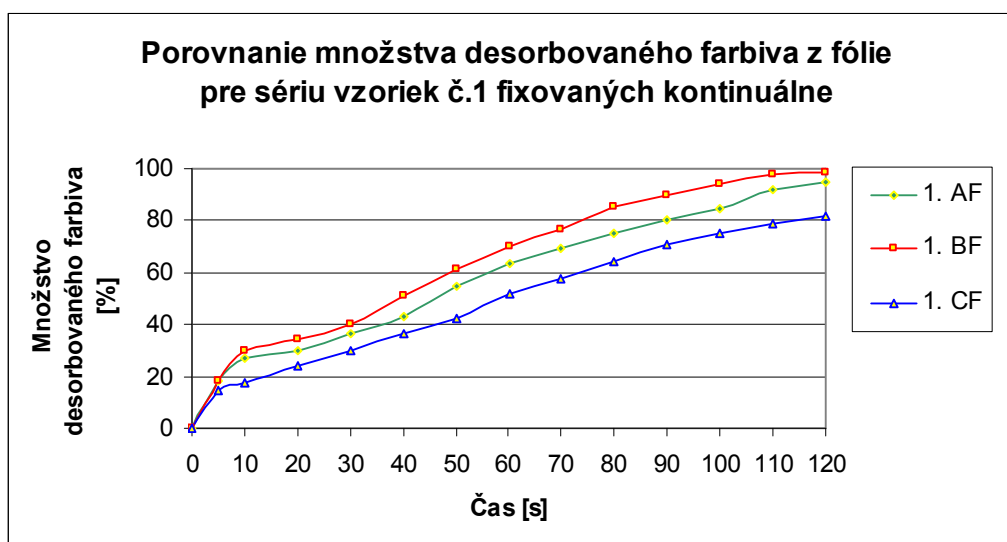
V grafe č. 6 je znázornená závislosť množstva desorbovaného farbiva na čase uvoľňovania u vzoriek fixovaných diskontinuálne. Opäť je možné sledovať vplyv doby sieťovania na množstvo uvoľneného farbiva, ale v tomto prípade je tento vplyv menší. Je možné, že vzorky sieťované v sušiarňi boli zafixované rovnomernejšie, a tak má aj desorpcia farbiva podobný priebeh. Na to, že výsledky meraní pre tieto vzorky nie sú rozdielne, môže mať vplyv aj to, že k sieťovaniu dochádza samovoľne v čase (bez teplotnej iniciácie) a fakt, že vzorky dlho stáli. Rozdiely v množstve uvoľneného farbiva sa ukázali už behom prvých 30s a v dlhšom čase sú už krivky navzájom podobné. Výsledky pre vzorky série č. 2 (vid'. Tab 2, kapitola 3.1) sú znázornené v prílohe č. 2.



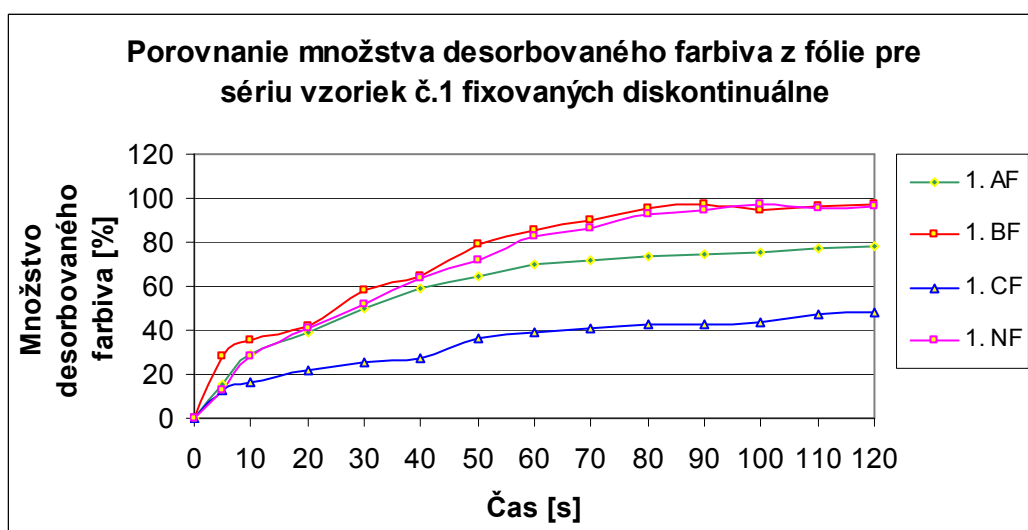
Graf. 6 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken na čase v destilovanej vode (1. A – sieťovaná 3 min, 1. B – sieťovaná 6 min, 1. C – sieťovaná 12 min, 1. N – nesieťovaná)

Rovnaký postup merania bol prevedený aj u oboch sérií vyrobených PVA fólií a výsledky sú znázornené v nasledujúcich grafoch. V grafe č.7 je možné sledovať pomalší postup uvoľňovania farbiva ako u nanovláken. Vzorka sieťovaná najdlhšiu dobu 1. CF (viď Tab 1, kapitola 3.1) uvoľňuje najmenej farbiva. V prípade fólií je však sieťovanie samovoľné už aj pri schnutí materiálu, preto už fixácia teplom nemá veľký vplyv. Vzorky série č. 2 (viď. Tab 2, kapitola 3.1) vykazujú podobné chovanie, ale množstvo uvoľneného farbiva je približne o polovicu menšie (viď príloha č. 2).

V grafe č.8 je znázornená závislosť množstva desorbovaného farbiva na čase u vzoriek fixovaných diskontinuálnym spôsobom, kde je patrný vplyv doby sieťovania. Vzorka fólie vôbec nefixovaná (1. NF) logicky vykazuje najväčšie množstvo uvoľneného farbiva. V tomto prípade je zhodná s krivkou vzorky 1.BF, čo je dané tým, že sieťovanie fólie prebieha už pri samotnom schnutí vzorky, tzn. že aj vzorka tepelne nefixovaná je samovoľne posieťovaná. Výsledky meraní vzoriek série č.2 sú znázornené v prílohe č.2.



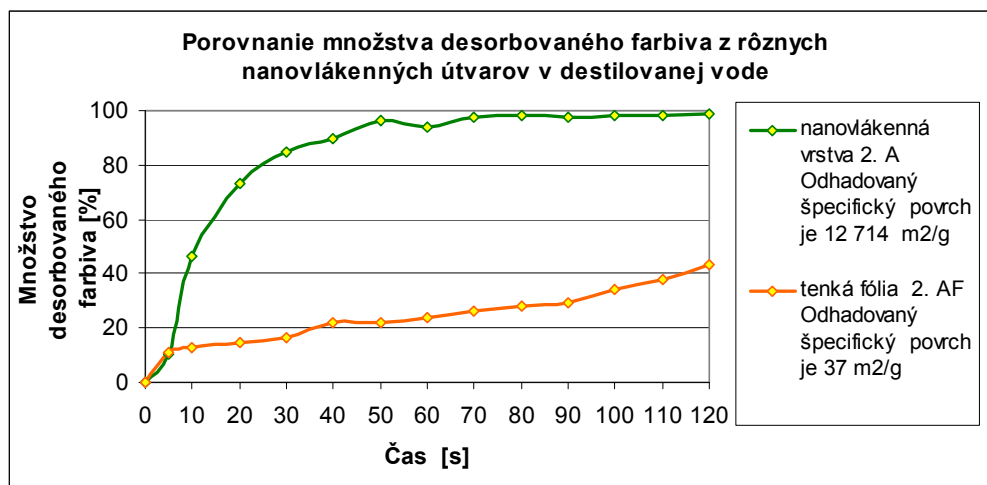
Grqf. 7 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z PVA fólie na čase (1. AF – sieťovaná 3 min, 1. BF – sieťovaná 6 min, 1. CF – sieťovaná 12 min)



Grqf. 8 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z PVA fólie na čase (1. AF – sieťovaná 3 min, 1. BF – sieťovaná 6 min, 1. CF – sieťovaná 12 min, 1. NF – nesieťovaná)

Porovnanie množstva desorbovaného farbiva z nanovláken a fólie je znázornené v grafe č.9 na vzorkách série č. 2 fixovaných kontinuálnym spôsobom. Z grafu je patrné, že vzorka nanovláken 2. A (hrúbka vrstvy približne 32 μm) uvoľňuje farbivo rýchlejšie a väčšie množstvo ako vzorka fólie 2. AF (hrúbka vrstvy približne 43 μm). To znamená, že aj pri podobnej hrúbke vrstvy, nanovlákná uvoľňujú farbivo oveľa rýchlejšie a vo väčšom množstve. To je možné vďaka štruktúre nanovláken, ktorá je pórovitá a ľahšie sa medzi tieto póry môže dostať voda. V tom prípade dochádza rýchlejšie k nabobtnaniu a uvoľneniu farbiva zo

štruktúry vlákien. Fólia má kompaktnejšiu a uzavretú štruktúru. Množstvo desorbovaného farbiva závisí aj na špecifickom mernom povrchu vlákien a malom priemere vlákien. Čím je merný povrch väčší, tým rýchlejšie dochádza k uvoľneniu farbiva. U nanovlákien je odhadovaný špecifický merný povrch $12\,714\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a u fólií je to $37\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.



Graf. 9 Porovnanie množstva desorbovaného farbiva z nanovlákien a fólií

3.5 Experiment č.2 – uvoľňovanie farbiva do fyziologického roztoku

3.5.1 Popis merania

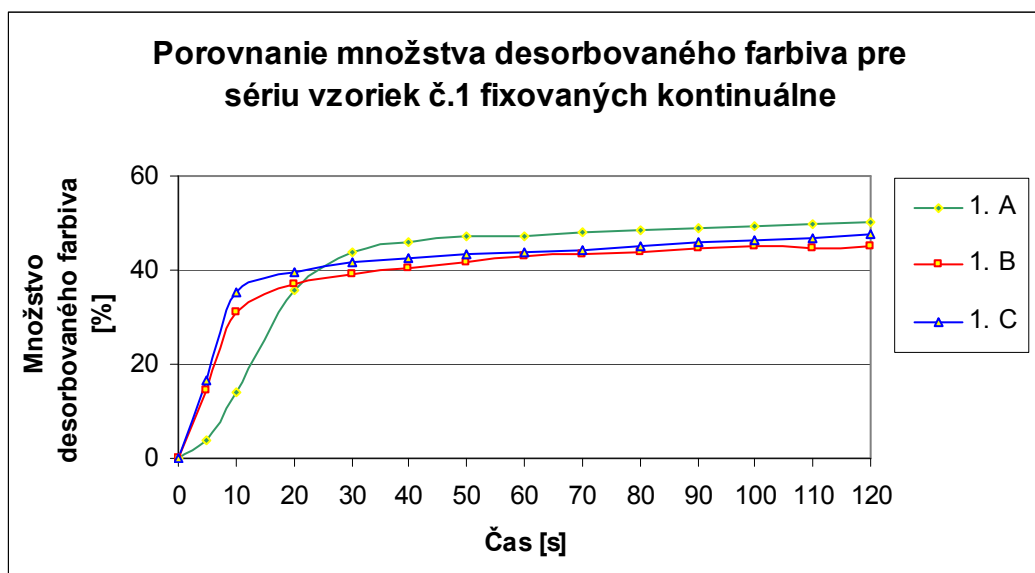
V experimente boli použité iba nanovláknenné vrstvy fixované kontinuálnym spôsobom. Experiment prebiehal rovnakým spôsobom ako v prvom prípade (kapitola 3.3.1) s rozdielom použitia média pre desorpciu.

Ako už bolo povedané, táto práca sa zaoberá použitím nanovlákien v oblasti hojenia rán. Preto bol ako ďalšie médium zvolený fyziologický roztok. Fyziologický roztok použitý v tomto experimente je vlastne 0,9 % roztok NaCl. Toto médium bolo vybrané vďaka najbližšej podobnosti telným tekutinám.

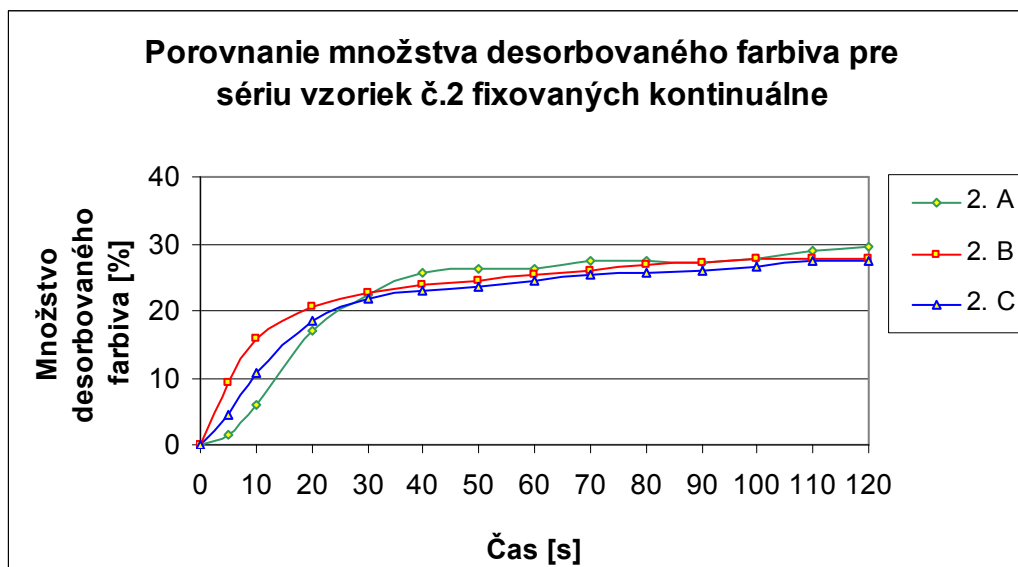
Z dát nameraných spektrofotometricky bola vypočítaná koncentrácia jednotlivých vzoriek odberov roztoku podľa vzťahu (34) pre fyziologický roztok. Pomocou koncentrácie bolo doložené množstvo desorbovaného farbiva v % podľa rovnice (31). Výsledky sú uvedené v prílohe č.1.

3.5.2 Diskusia výsledkov experimentu č.2

V grafe č.10 je znázornená závislosť množstva desorbovaného farbiva na čase u série vzoriek č.1 fixovaných v horkovzdušnej komore (vid'. Tab 2, kapitola 3.1). V prípade použitia fyziologického roztoku sa farbivo uvoľňuje približne rovnako rýchlo u všetkých vzoriek a vplyv doby sieťovania na uvoľňovanie farbiva nie je patrný. V grafe č.11 je vyjadrená rovnaká závislosť, ale u vzoriek série č.2 (vid'. Tab 2, kapitola 3.1). Porovnaním troch vzoriek fixovaných v rôznych časových intervaloch je možné opäť pozorovať množstvo uvoľneného farbiva v čase. Množstvo uvoľneného farbiva je menšie ako u série vzoriek č.1. To je možné vysvetliť tým, že pre polymérny roztok série vzoriek č.2 bolo použité väčšie množstvo sieťovadla (glyoxalu), čo umožňuje lepšiu fixáciu farbiva vo vlákne a ťažšie uvoľnenie farbiva.



Grqf. 10 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken vo fyziologickom roztoku na čase (1. A – sieťovaná 3 min, 1. B – sieťovaná 6 min, 1. C – sieťovaná 12 min)



Gráf. 11 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken vo fyziologickom roztoku na čase (2. A – sieťovaná 3 min, 2. B – sieťovaná 6 min, 2. C – sieťovaná 12 min)

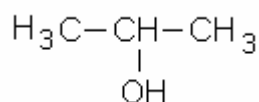
3.6 Experiment č.3 – uvoľňovanie farbiva do IPA

3.6.1 Isopropylalkohol (IPA)

IPA je sekundárny alkohol so štruktúrnym vzorcom $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$. Je medziproduktom výroby napr. esterov a acetónu. Získava sa najmä hydratáciou propylénu. Výroba isopropylalkoholu z polypropylénu spočíva v úprave polypropylénu sírnou kyselinou, následnou hydratáciou a destiláciou.

Isopropylalkohol je bezfarebná látka so silným zápachom, je horľavý a toxický. Keď sa zmieša so vzduchom alebo inými oxidantami v blízkosti plameňa, môže dochádzať k náhlemu vzplanutiu [40].

Štruktúra:



Vlastnosti [40]:

molekulová hmotnosť: $60,1 \text{ g mol}^{-1}$

teplota topenia: $-89 \text{ }^\circ\text{C}$

hustota: $0,786 \text{ g/cm}^3$

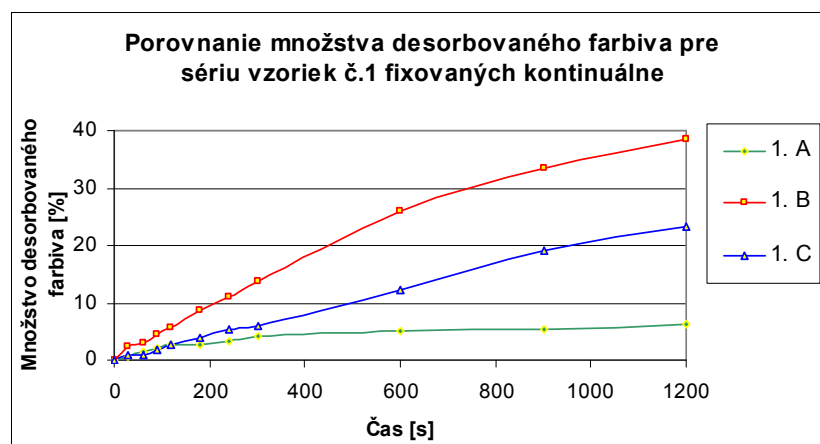
3.6.2 Popis merania

V tomto experimente boli použité PVA nanovláknenné vrstvy a fólie fixované kontinuálnym spôsobom (viď. Tab 1 a 2, kapitola 3.1). Médium pre uvoľnenie farbiva tvoril isopropylalkohol (IPA). Toto médium bolo zvolené preto, že ide o látku, v ktorej nedochádza k bobtnaniu PVA a tak bolo možné pozorovať desorpciu farbiva bez vplyvu bobtnania. Experiment prebiehal rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch, tzn. že po odbere vzoriek (viď.kapitola 3.2.1) nasledovalo kolorimetrické stanovenie množstva desorbovaného farbiva pomocou spektrofotometru.

Z nameraných dát na spektrofotometri bola vypočítaná koncentrácia jednotlivých vzoriek odberov roztoku podľa vzťahu (35) pre isopropylalkohol. Pomocou koncentrácie bolo dopočítané množstvo desorbovaného farbiva v % podľa rovnice (31). Výsledky sú uvedené v prílohe č.1.

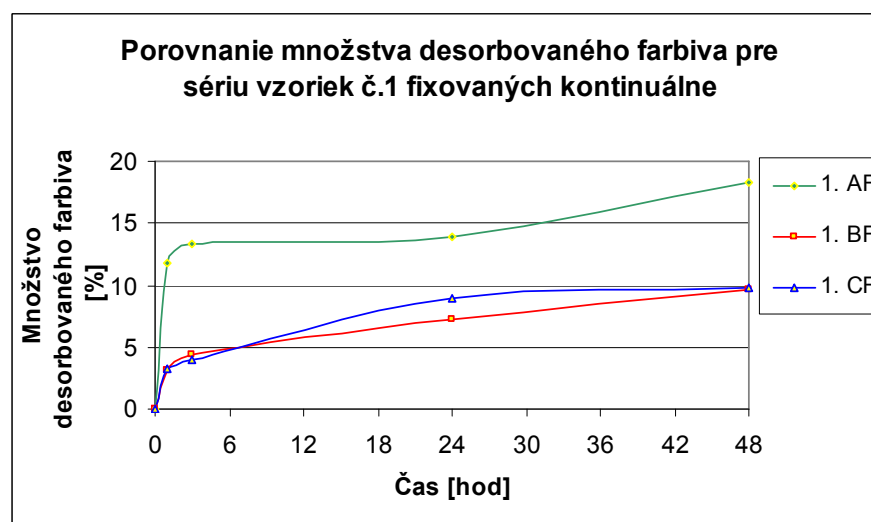
3.6.3 Diskusia výsledkov experimentu č.3

Keďže desorpcia farbiva prebiehala pomalšie, bez vplyvu bobtnania, boli aj časové intervaly odberov vzoriek roztoku väčšie. Meranie bolo teda prevádzané po dobu 1 200 s. V grafe č.12 je znázornená závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken v IPA na čase pre sériu vzoriek č.1 (viď. Tab 2, kapitola 3.1). Vzorka fixovaná najkratšie 1. A, uvoľňuje najmenšie množstvo farbiva a vzorka 1. B fixovaná najdlhšie uvoľňuje najväčšie množstvo farbiva. To je možné vysvetliť tým, že vzorky sú fixované samovoľne už pred vložením do horkovzdušnej komory a vplyv doby sieťovania už nie je tak viditeľný. Uvoľňovanie farbiva zo série vzoriek č.2 vykazuje zhodné chovanie ako v prípade vzoriek nanovláken zo série č.1 (viď príloha č.2).



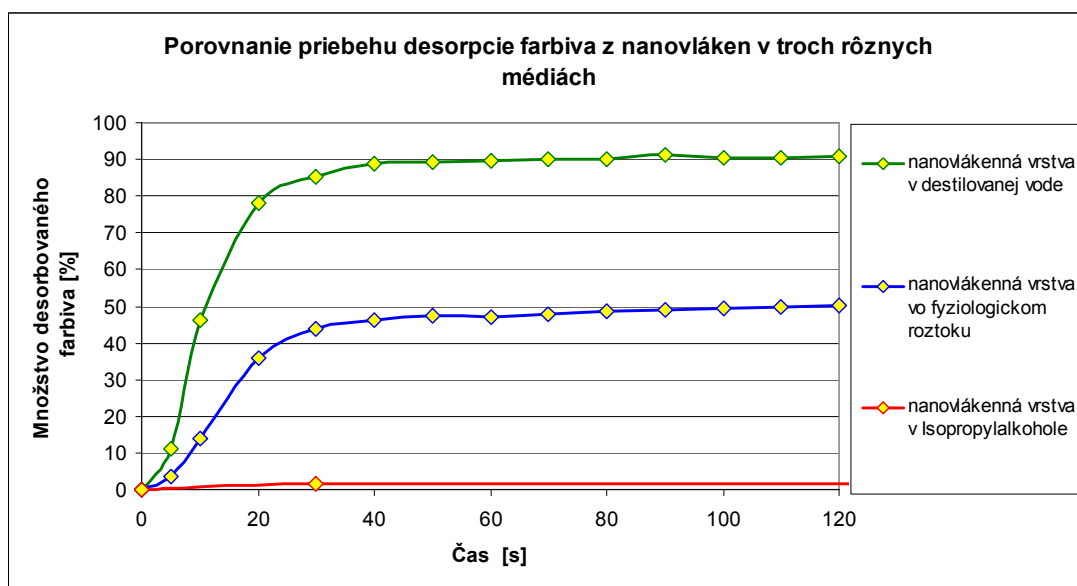
Grqf. 12 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken v IPA na čase (1. A – sieťovaná 3 min, 1. B – sieťovaná 6 min, 1. C – sieťovaná 12 min)

Graf č. 13 vyjadruje závislosť množstva desorbovaného farbiva z PVA fólií v IPA na čase u série vzoriek č.1 fixovaných kontinuálne. V tomto prípade boli použité časové intervaly odberu vzoriek omnoho väčšie ako pri meraní desorpcie farbiva v IPA z nanovláken. Celkový čas merania bol 48 hodín, pretože uvoľňovanie prebiehalo veľmi pomaly. Množstvo uvoľneného farbiva nezávisí na dobe sieťovania, je tak možné výsledky jednotlivých vzoriek porovnať. U fólií dochádza k samovoľnej fixácii už pri samotnom schnutí, preto je vplyv doby sieťovania malý. Vzorka PVA fólie fixovaná najkratšie 1.AF vykazuje najviac desorbovaného farbiva, čo je pri časovom intervale 48 hodín porovnateľné so vzorkami 1. BF a 1. CF (viď. Tab 1., kapitola 3.1). Desorpcia farbiva z PVA fólií v IPA zo série vzoriek č. 2 prebiehala podobným spôsobom (viď. Príloha č.2).



Grqf. 13 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z PVA fólie v IPA na čase (1. AF – sieťovaná 3 min, 1. BF – sieťovaná 6 min, 1. CF – sieťovaná 12 min)

Porovnanie vplyvu rôznych médií na desorpciu farbiva je znázornené v grafe č. 14. Z tohoto grafu je patrné, že najviac farbiva desorbovalo v destilovanej vode, z čoho vyplýva, že pri procese desorpcie je dôležité bobtnanie. V destilovanej vode dochádza k nabobtnaniu PVA materiálu takmer okamžite po namočení. Najmenej farbiva sa uvoľnilo v IPA práve kvôli tomu, že v tomto médiu nedochádza k bobtnaniu. U fyziologického roztoku je dané menšie množstvo uvoľneného farbiva prítomnosťou elektrolytu NaCl. Vplyvom elektrolytu dochádza k nižšiemu stupňu nabobtnania, tzn., že čím je stupeň nabobtnania menší, tým menej sa uvoľní farbiva.



Graf. 14 Porovnanie množstva desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy v troch rôznych médiách (vzorka 2. A – sieťovaná 3 min)

4 Záver

V tejto diplomovej práci bola skúmaná desorpcia farbiva z nanovlákných materiálov a fólií vyrobených z PVA polymérnych roztokov elektrostatickým zvlákňovaním. Z uvedených experimentov vyplýva, že to či nanovlákná uvoľňujú farbivo alebo inú začlenenú aktívnu látku v destilovanej vode okamžite alebo postupne, je možné ovplyvniť stupňom zosieťovania. Čím bola doba fixácie vzoriek nanovláken intenzívnejšia, tým bolo desorbované množstvo farbiva menšie.

K siet'ovaniu nanovláken zvláknených s prídavkom siet'ovacích činidiel zrejme dochádza v tomto prípade aj samovoľne za nezvýšenej teploty, čo má vplyv na to, že proces desorpcie z „nezosieťovaných“ nanovláken je veľmi blízky desorpcii zo vzoriek tepelne fixovaných. V prípade fólií dochádza k siet'ovaniu rýchlejšie, pretože proces schnutia vrstvy nie je taký rýchly ako u nanovláken.

Nanovlákná vrstva a fólia vyrobená z rovnakého materiálu a s podobnou hrúbkou uvoľňovali farbivo v destilovanej vode odlišne. Z nanovláken sa do 50 sekúnd desorbovalo takmer 100% farbiva, zatiaľ čo z fólie sa za rovnaký čas uvoľnilo len 20% farbiva.

Na rýchlosť desorpcie a množstvo uvoľneného farbiva z nanovláken má výrazný vplyv aj bobtnanie. Desorpcia farbiva z nanovláken a fólií bola prevádzaná v troch rôznych médiách – destilovanej vode, fyziologickom roztoku a isopropylalkohole, v ktorých nanovlákná dosahovali rôzny stupeň nabobtnania. Čím viac nanovlákná v danom médiu nabobtnali, tým sa uvoľnilo väčšie množstvo farbiva. V destilovanej vode dochádza k nabobtnaniu nanovláken, podľa vyššie popísaného odhadu, bezprostredne po namočení nanovlákennej vrstvy za dobu 0,096 s, tzn. že sa farbivo uvoľní najrýchlejšie a v najväčšom množstve. V prípade fyziologického roztoku je bobtnanie ovplyvnené prítomnosťou elektrolytu NaCl, ktorý znižuje stupeň bobtnania a tým znižuje množstvo desorbovaného farbiva. V isopropylalkohole nedochádza k nabobtnaniu PVA nanovláken vôbec, tzn. že desorpcia farbiva prebieha veľmi pomaly.

5 Použitá literatura

- [1] <http://alice.fiserovi.cz/wp-content/uploads/2007/06/nanotextilie.pdf>
- [2] http://es.epa.gov/ncer/events/news/2002/09_05_02a.html
- [3] Růžicková, J.: Nanofibers for wound care, In: Nanotextiles 2007, December 2007
- [4] http://stopbleedingfast.com/mdoc/Technical_information/M-Doc_information/Specification_and_chemical_structure/index.asp
- [5] Jambrich, M., Pikler, A., Diačík, I.: *Fyzika vlákien*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1987.
- [6] Mleziva, J., Kálal, J.: *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha, SNTL, 1986.
- [7] Krebsová, M.: *Náuka o polymerech*. Dotisk. Liberec: Vysoká škola strojí a textilní v Liberci, 1979.
- [8] Mleziva, J., Šňupárek, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000.
- [9] Mark, H.F., Gaylord, N.G. – Bikales, N.M. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 14: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers*. [1st] edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1971.
- [10] http://nobel.sk/default.aspx?what=es&es=5861&page=0&sort=0_
- [11] <http://natura.baf.cz/natura/2002/7/20020706.html>
- [12] http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyzkum/index.php?id=hydrogels_
- [13] <http://etd.gatech.edu/theses/available/etd-04082004-092432/>
- [14] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Difuze>
- [15] Hladík, R.: *Základy teorie barvení*, Praha, SNTL, 1968
- [16] <http://artemis.osu.cz/molfs/Nevratpr.doc>
- [17] Šnita, D. a kol.: *Chemické inženýrství I*, Praha, VŠCHT, 2006
- [18] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/35558-desorpce>
- [19] Tomíček, O., Simon, V.: *Kvantitativní analýsa*, Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1958
- [20] Rais, J.: *Základní barvířské výpočty*, Praha, SNTL, 1968
- [21] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/materialy>

- [22] <http://www.chemweb.estranky.cz/clanky/spektrofotometrie-ve-viditelne-oblasti-spektra>
- [23] <http://www.nchz.sk/?str=polymery&lang=sk&detail=27>
- [24] Militký, J.: *Textilní vlákna*, Liberec, TUL, Fakulta textilní, 2002
- [25] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/135852-kyselina-fosforecna>
- [26] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/404800-glyoxal>
- [27] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/299453-methylenova-modr>
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Methylene_blue.svg
- [29] Růžicková, J.: *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*. 1.vyd. Liberec: TUL, Fakulta textilní, 2004.
- [30] <http://www.people.vcu.edu/~glbowlin/electrospinning.htm>
- [31] <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrospinning.html>
- [32] Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. - Ramakrishna S.: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 15, November 2003, Pages 2223-2253*
- [33] Taylor, G. I.: *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **313** (1969), pp. 453– 475.
- [34] Jirsák, O., Růžicková, J., Lukáš, D: Production of properties of Polymeric nanofibres, In: NANO 03
- [35] Jirsák, O., Sanetník, F., Lukáš, D., Kotek, V., Martinová, L., Chaloupek, J.: A method of nanofibers production from a polymer solution using electrostatic spinning and device for carrying out the method. WO/2005/024101.
- [36] <http://www.getec-lab.de/specol11.htm>
- [37] http://www.army.cz/avis/publikace/katalog_chemickeho_vojska/84.pdf
- [38] VEGA TS 5130, Technický popis a návod k obsluze, Tescan.
- [39] LUCIA, Uživatelská příručka, System for Image Processing and Analysis, Laboratory Imaging.
- [40] http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropyl_alcohol

6 Príloha

Príloha č.1 – Tabuľky nameraných hodnôt

Čas t [min]	Šírka š [mm]	Dĺžka d [cm]	Hmotnosť m [g]
0	1,8	6,2	0,18
1	1,8	6,2	0,303
2	1,8	6,2	0,381
3	2,3	6,4	0,411
4	2,3	6,5	0,432
5	2,4	6,9	0,376
6	2,4	7	0,424
7	2,4	7,4	0,396
8	2,4	7,5	0,476
9	2,4	8	0,439
10	2,4	8	0,521
12	2,4	8,3	0,479
14	2,4	8,2	0,431
16	2,5	8,4	0,427
18	2,5	8,4	0,454
20	2,5	8	0,467
25	2,5	8,1	0,465
30	2,5	8,7	0,489
40	2,6	8,8	0,499
60	2,6	9	0,495
100	2,6	9,1	0,532
150	2,8	9,5	0,566

Tab. 4 Namerané hodnoty pre orientačný test bobtnavosti

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	1. A	1. B	1. C
0	0	0	0
5	6,8	14	7,9
10	10,5	25,8	24,4
20	24,9	55,3	32,6
30	40,9	68,7	35,7
40	56,8	78,5	36,9
50	80,3	80,3	39
60	93,2	84,3	38,77
70	99,5	86,6	40,2
80	100,6	84,5	42,5
90	100,1	84,6	41
100	100,6	86,3	42,2
110	101,3	86,9	41,9
120	101,7	88,1	42,2

Tab. 5 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy v destilovanej vode zo vzoriek série č.1 fixovaných kontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	2. A	2. B	2. C
0	0	0	0
5	10,5	13,6	18,2
10	46,1	42,5	31,1
20	72,9	66,2	41,8
30	84,8	84,3	49,8
40	89,3	84,1	53,3
50	96,4	84,1	54,6
60	93,9	88	55,33
70	97,8	88,9	56,5
80	98	89,7	56,5
90	97,3	87,6	54,1
100	98,1	89,3	51,6
110	98	87,7	53,9
120	98,7	89,8	56,4

Tab. 6 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy v destilovanej vode zo vzoriek série č. 2 fixovaných kontinuálne.

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]			
	1. A	1. B	1. C	1. N
0	0	0	0	0
5	6	15,7	19,8	6,3
10	32,8	35,7	48,6	20
20	45,6	53,2	69,7	36,2
30	51,4	66,7	85,3	48,1
40	58	71,2	91,2	61,9
50	61,8	89,6	91,5	76
60	66,9	94	92,6	84,6
70	71,5	94,3	92,3	86,3
80	73,6	96,9	91,3	84,6
90	75,6	96,3	91,2	84,6
100	77,4	98,5	91,2	85,3
110	78,9	95	91,1	85,3
120	79,5	97,2	91,2	86,6

Tab. 7 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy v destilovanej vode zo série vzoriek č.1 fixovaných diskontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]			
	2. A	2. B	2. C	2. N
0	0	0	0	0
5	11,1	21,8	13,9	10
10	46,4	54,1	42,9	36,2
20	77,9	80,3	68	55
30	85,3	85,6	84,2	69,2
40	88,7	89,7	86,3	79,2
50	89,1	90,6	85,6	80,7
60	89,4	88,75	86,3	80,2
70	89,9	91,6	85,9	80,2
80	89,9	90,1	84,6	81,3
90	91,	89,8	83,7	80,8
100	90,3	89,5	85,2	80,25
110	90,6	88,2	87,2	80,5
120	90,8	89,2	88	80

Tab. 8 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy v destilovanej vode zo série vzoriek č.2 fixovaných diskontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	1. AF	1. BF	1. CF
0	0	0	0
5	18,4	18	14,7
10	26,7	29,8	17,2
20	29,7	34,3	24,1
30	36,5	40,1	29,6
40	43,2	50,8	36,4
50	54,5	61,6	42,7
60	63,5	70,2	51,7
70	69,2	77	57,8
80	75,4	85,6	64,5
90	80,6	89,5	70,5
100	84,9	94,1	75
110	92,1	97,9	79
120	94,7	98,8	82

Tab. 9 Množstvo desorbovaného farbiva z PVA fólie v destilovanej vode zo série vzoriek č.1 fixovaných kontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	2. AF	2. BF	2. CF
0	0	0	0
5	10,8	12,6	9,1
10	12,9	16,9	18,4
20	14,7	17,7	22
30	16,2	20,9	24,4
40	21,8	24,2	25,6
50	22	25,5	28,5
60	23,7	28	31,9
70	26,4	31,2	34
80	28,1	34,5	36
90	29,3	37,5	41
100	34,3	41,9	41,4
110	37,8	44	44,9
120	43,5	46,8	46,7

Tab. 10 Množstvo desorbovaného farbiva z PVA fólie v destilovanej vode zo série vzoriek č.2 fixovaných kontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]			
	1. AF	1. BF	1. CF	1. NF
0	0	0	0	0
5	15,4	28,4	12,5	12,3
10	29,3	35,6	16	28,4
20	39,3	42	21,5	40,7
30	50,1	58	25,9	51,7
40	58,8	64,2	27,5	63,6
50	64,1	78,9	36,3	71,9
60	69,7	85,1	38,7	82,3
70	72,1	90,1	41,1	86,1
80	73,7	95,4	42,5	92,9
90	74,8	97,4	43	94,8
100	75,62	95	43	96,9
110	77,4	96,2	47	95,6
120	78,3	97,2	48	96,7

Tab. 11 Množstvo desorbovaného farbiva z PVA fólie v destilovanej vode zo série vzoriek č.1 fixovaných diskontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]			
	2. AF	2. BF	2. CF	2. NF
0	0	0	0	0
5	14,8	12,9	13,6	11,6
10	22,8	18,1	19,3	17
20	31,9	22,5	21,4	23,3
30	40,4	23,8	23,3	32
40	53,3	27,3	26,2	43,4
50	60,5	30,3	28,7	55,9
60	67,2	35,5	31,7	63,7
70	75	39,7	35,4	71,3
80	77,2	42,9	39,2	77,8
90	81,3	46,9	41,8	82,4
100	85,3	50,6	45,9	87,6
110	92,2	54,2	47,5	91,6
120	93,2	55,8	49,5	93,1

Tab. 12 Množstvo desorbovaného farbiva z PVA fólie v destilovanej vode zo série vzoriek č.2 fixovaných diskontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	1. A	1. B	1. C
0	0	0	0
5	1,4	9,1	4,5
10	6	15,9	10,6
20	17	20,6	18,5
30	22,5	22,7	21,7
40	25,7	23,8	22,8
50	26,3	24,3	23,5
60	26,1	25,4	24,5
70	27,4	26,1	25,3
80	27,3	26,9	25,5
90	27,1	27,1	26
100	27,7	27,7	26,7
110	28,8	27,8	27,5
120	29,4	27,7	27,3

Tab. 13 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy vo fyziologickom roztoku zo série vzoriek č.1 fixovaných kontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	2. A	2. B	2. C
0	0	0	0
5	3,7	14,6	16,5
10	14,1	31,1	35,2
20	35,7	37,1	39,6
30	43,9	39,3	41,7
40	46,1	40,5	42,6
50	47,4	41,6	43,4
60	47,1	42,8	43,9
70	47,9	43,6	44,3
80	48,4	43,7	45
90	49,1	44,6	46,
100	49,5	45,1	46,2
110	49,9	44,7	46,7
120	50,1	45	47,9

Tab. 14 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy vo fyziologickom roztoku zo série vzoriek č. 2 fixovaných kontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	1. A	1. B	1. C
0	0	0	0
30	0,6	2,4	0,8
60	1,4	3	0,7
90	2	4,4	1,7
120	2,6	5,7	2,7
180	2,8	8,5	3,9
240	3,1	11	5,3
300	4,2	13,7	6,1
600	5,1	26,1	12,1
900	5,2	33,3	19,1
1200	6,1	38,5	23,3

Tab. 15 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy v IPA zo série vzoriek č. 1 fixovaných kontinuálne

Čas t [s]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	2. A	2. B	2. C
0	0	0	0
30	2,4	2,3	1,7
60	2	2,9	1,3
90	2,6	3,9	1,7
120	3	5,3	2,2
180	3,3	8	3,5
240	3,7	10,8	4,8
300	3,7	12,4	6,1
600	4,4	24,7	12,9
900	4,7	33,7	19,2
1200	5	39,2	25,2

Tab. 16 Množstvo desorbovaného farbiva z nanovlákennej vrstvy v IPA zo série vzoriek č. 2 fixovaných kontinuálne

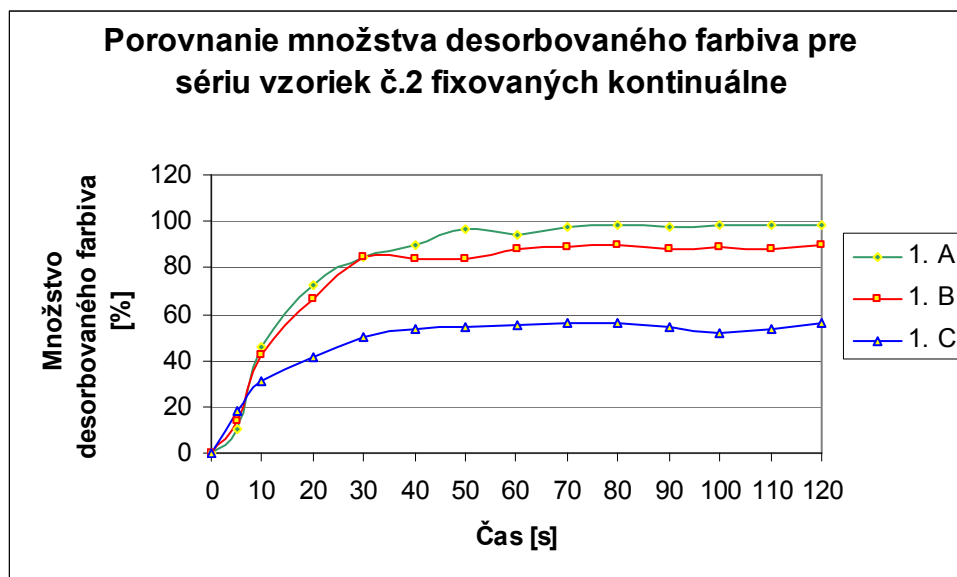
Čas t [hod]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	1. AF	1. BF	1. CF
0	0	0	0
1	11,7	3,1	3,2
3	13,3	4,3	3,9
24	13,8	7,2	8,9
48	18,3	9,6	9,7

Tab. 17 Množstvo desorbovaného farbiva z PVA fólie v IPA zo série vzoriek č. 1 fixovaných kontinuálne

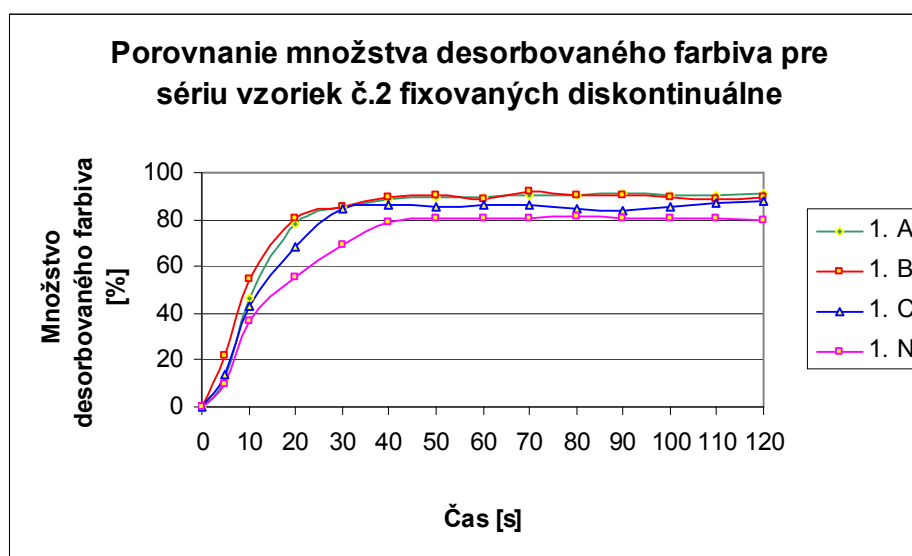
Čas t [hod]	Množstvo desorbovaného farbiva [%]		
	2. AF	2. BF	2. CF
0	0	0	0
1	2,4	3,2	2,6
3	3,1	6,1	4,1
24	3	10,6	4,1
48	4,2	9,6	4,4

Tab. 18 Množstvo desorbovaného farbiva z PVA fólie v IPA zo série vzoriek č. 2 fixovaných kontinuálne

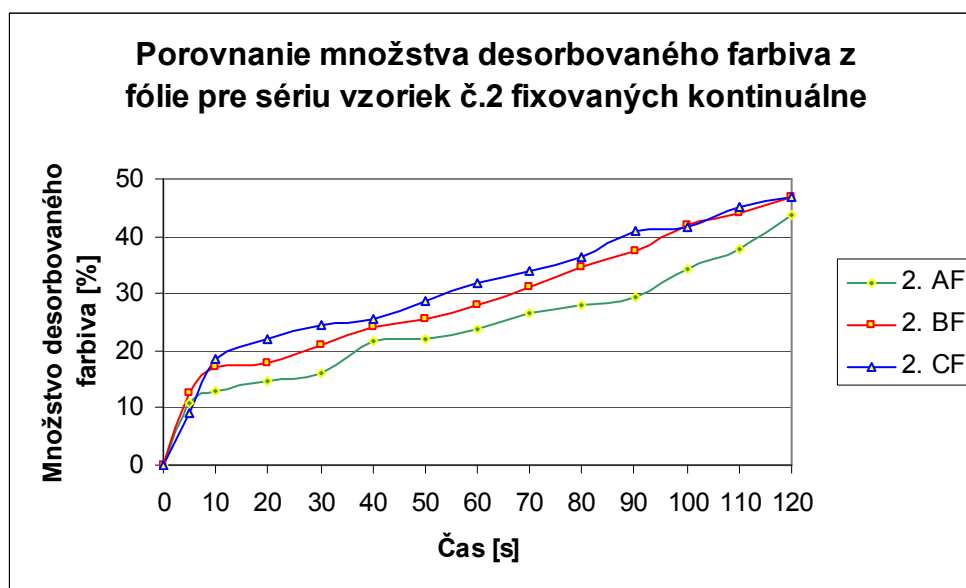
Príloha č.2 – Závislosť množstva desorbovaného farbiva na čase



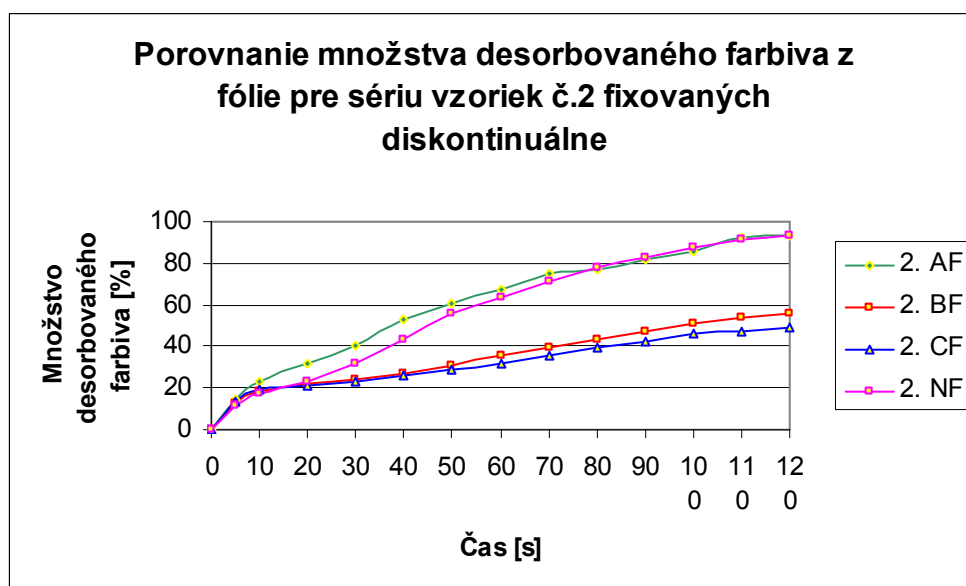
Graf. 15 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken v destilovanej vode na čase (1. A – sieťovaná 3 min, 1. B – sieťovaná 6 min, 1. C – sieťovaná 12 min)



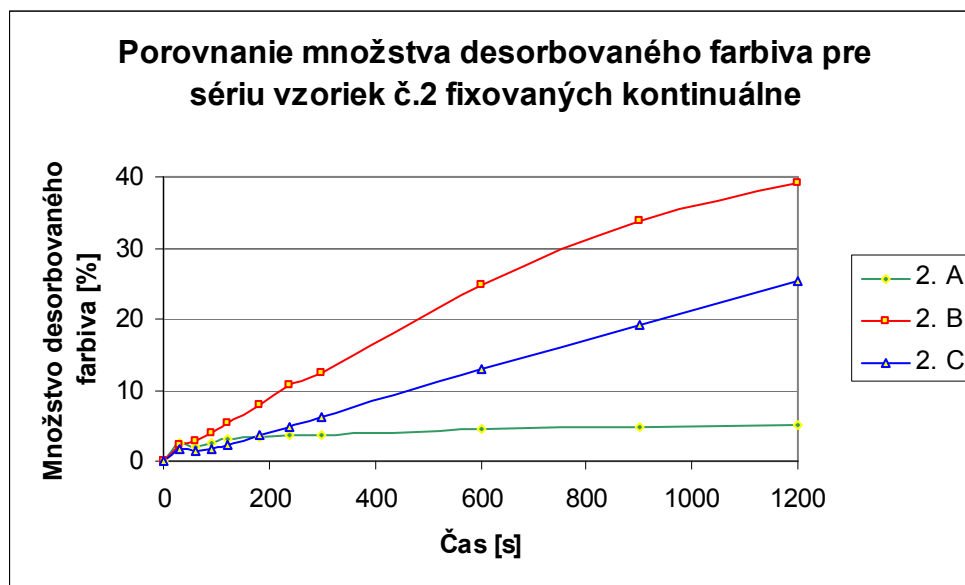
Graf. 16 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken v destilovanej vode na čase (2. A – sieťovaná 3 min, 2. B – sieťovaná 6 min, 2. C – sieťovaná 12 min)



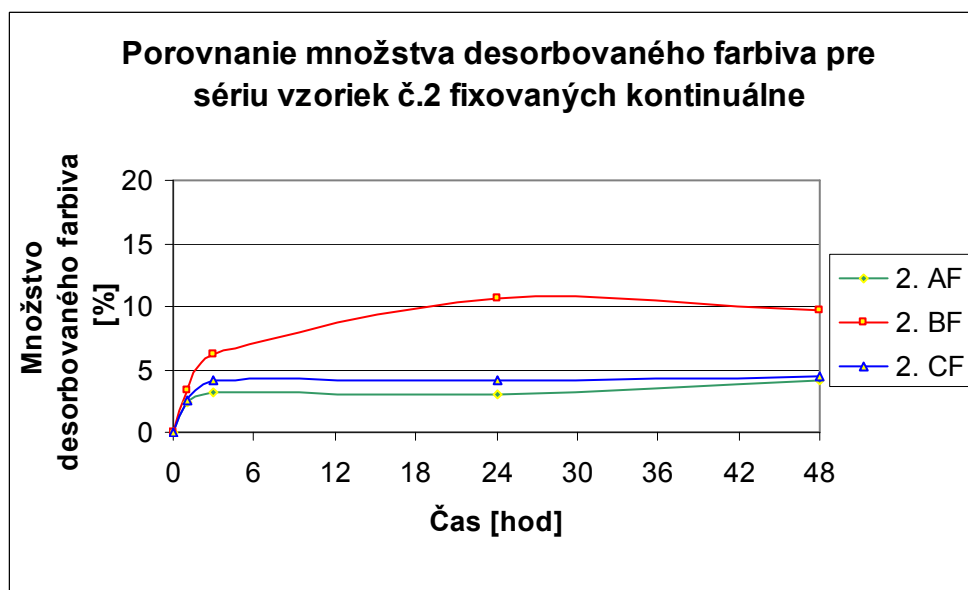
Grqf. 17 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z PVA fólie v destilovanej vode na čase (2. AF – sieťovaná 3 min, 2. BF – sieťovaná 6 min, 2. CF – sieťovaná 12 min)



Grqf. 18 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z PVA fólie v destilovanej vode na čase (2. AF – sieťovaná 3 min, 2. BF – sieťovaná 6 min, 2. CF – sieťovaná 12 min, 2. NF - nesieťovaná)

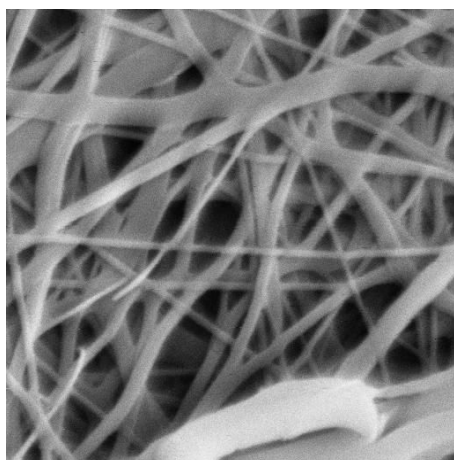


Grqf. 19 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z nanovláken v IPA na čase (2. A – sieťovaná 3 min, 2. B – sieťovaná 6 min, 2. C – sieťovaná 12 min)

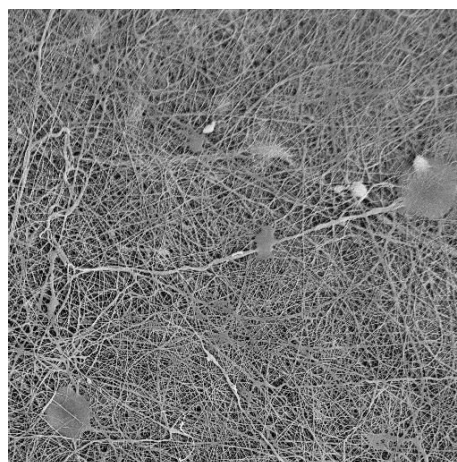


Grqf. 20 Závislosť množstva desorbovaného farbiva z fólie v IPA na čase (2. AF – sieťovaná 3 min, 2. BF – sieťovaná 6 min, 2. CF – sieťovaná 12 min)

Príloha č.3 – snímky vzoriek

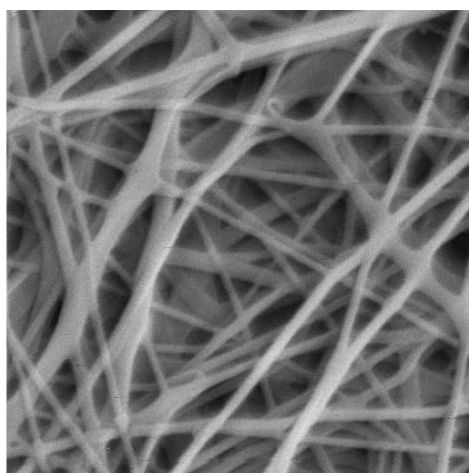


a)

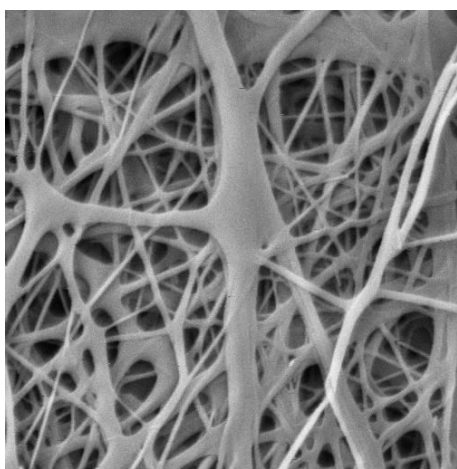


b)

Snímky z elektrónového mikroskopu – a) vzorka nanovláken 1. A (zváženie 20 000 krát), b) vzorka nanovláken 1. B (zváženie 1 000 krát)

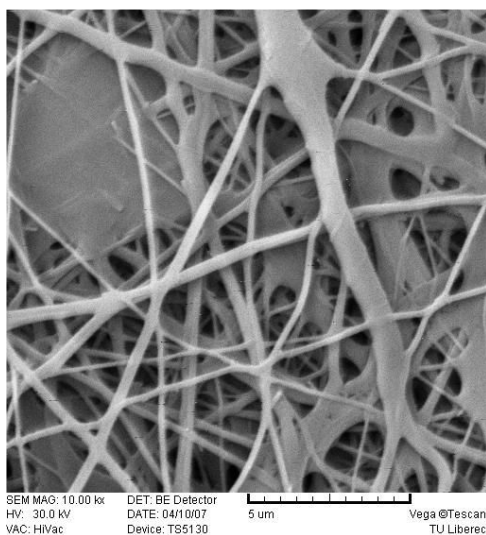


c)

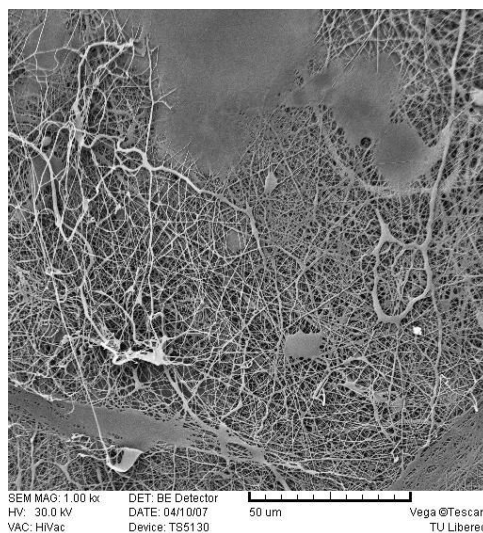


d)

Snímky z elektrónového mikroskopu – c) vzorka nanovláken 1. C (zváženie 20 000 krát), d) vzorka nanovláken 2. A (zváženie 10 000 krát)

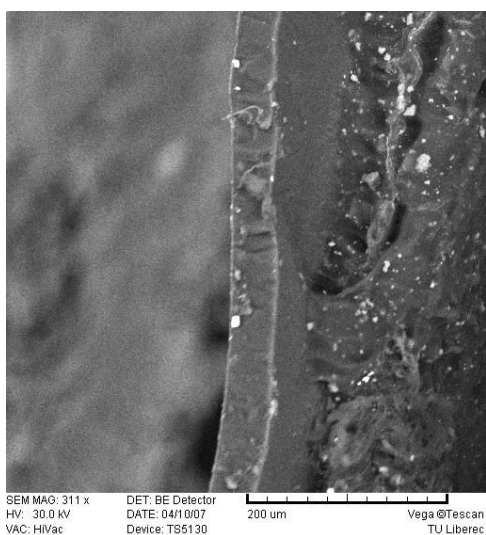


e)

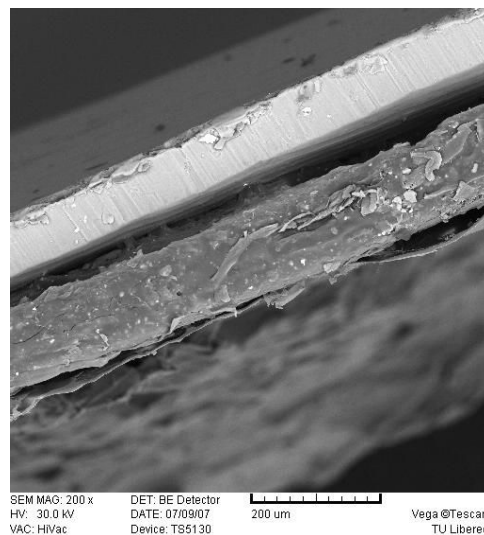


f)

Snímky z elektrónového mikroskopu – e) vzorka nanovláken 2. B (zväčšenie 10 000 krát), vzorka nanovláken 2. C (zväčšenie 1 000 krát)



g)



h)

Snímky z elektrónového mikroskopu – g) PVA fólia – rez (zväčšenie 311 krát), PVA fólia – rez (zväčšenie 200 krát)